

За топлината, работата и ентропията

Весела Дечева

Този величина силно повлиява развитието на термодинамиката и разширява областта на нейните приложения. Това е изразено много сбито и картинно от белгийския физикохимик и нобелист Иля Пригожин (Ilya Prigogine):

„През 1865 г. Клаузиус прави скок от технологията към космологията“. Наистина, въпреки че нямаме сетиво за нея и уред за измерването ѝ, ентропията разкрива различни свои „лица“: свързана е с намаляване на способността на топлината да се превръща в работа, с преходите от ред към хаос, с т.нар. стрела на времето, с хипотезата за топлинна смърт на Вселената, интерпретира се и чрез вероятности. С ентропията се срещат не само физиката, но и химията, теорията на информацията и биологията.

Термодинамиката изучава топлинните свойства на телата и топлинните процеси, които протичат в тях. Основни величини в термодинамиката са **температурата** и **топлината**. Всеки от нас има някаква интуитивна представа за тези величини, защото ги „усещаме“ и можем да ги измерим.

Преди сто и петдесет години немският учен Рудолф Клаузиус (Rudolf Clausius) въвежда една нова физична величина, наречена от него ентропия, чрез която се достига до много дълбоко разбиране на физическата същност на Втория принцип на термодинамиката и на границите на неговата приложимост.

Но какво е температура и какво е топлина?

След дълго време на заблуди и неправилни представи правилният отговор идва след откриването на атомния строеж на

веществото. Градивните частици на веществото – атомите и молекулите – са огромен брой дори в най-малкото негово „късче“. Напр. в един кубичен сантиметър от въздуха, който дишаме, има около 10^{19} молекули (десет милиарда милиарди). В същия обем течност или твърдо тяло броят на молекулите е още по-голям, защото тези среди са значително по-плътни.

Частичките на веществото се намират в непрекъснато движение. В твърдите тела молекулите само трептят около равновесните си положения. В течностите са по-подвижни, като преминават от едно в друго равновесно положение, около което трептят. А градивните частици на газовете извършват непрекъснато хаотично движение, като се удрят помежду си и изменят скоростите и траекториите си.

Огромният брой частици осигурява висока стабилност на средните стойности на характеристиките на веществата.

В зависимост от условията средната скорост на молекулите на газовете при тяхното хаотично движение може да бъде различна, и значи различна ще бъде и тяхната средна енергия, свързана с движението, която се нарича кинетична енергия. Съгласно молекулно-кинетичната теория на газовете за температурата и за топлината можем да кажем:

- **абсолютната температура*** на газа е пропорционална на средната кинетична енергия на хаотичното движение на една негова молекула. Колкото по-интензивно е движението, толкова температурата е по-висока. Ето защо хаотичното движение се нарича още топлинно движение.

- **предаването на някакво количество топлина от по-топла към по-студена област на газова среда е пренасяне на съответно количество кинетична енергия на молекулите чрез ударите между тях при хаотичното им движение.** И при твърдите и течните тела топлината се предава чрез движенията на молекулите при контакт между области с различна температура. Сумарната кинетична енергия на топлинното движение на едно тяло или система се нарича топлинна енергия.

Топлинните явления са навсякъде около нас и са достъпни за нашите сетива. Например ако две тела с различна температура са в контакт, след известно време температурите им се изравняват. Как става това? Отговорът на физиката е: от по-топлото към по-студеното тяло се предава топлина и това продължава, докато двете температури се изравнят. Тогава предаването на топлина се прекратява и казваме, че се е установило топлинно равновесие. Това е



Рудолф Клаузиус (1822 – 1888)

естественият (спонтанен, без външна намеса) процес на топлопроводност.

А възможно ли е спонтанно предаване на топлина в противоположната посока – от по-студено към по-топло тяло? Целият опит на човечеството (както и нашият собствен опит) показва, че такъв процес не е възможен. И това е един от начините за изказване на **Втория принцип на термодинамиката**, предложен от Клаузиус:

Не е възможно предаване на топлина от по-студено към по-топло тяло, ако телата са изолирани от външни въздействия.

Като проява на този принцип могат да се посочат и други процеси, които протичат спонтанно само в едната от двете възможни посоки. Например да си представим затворен съд, разделен на две части с преграда, като в едната му част има въздух, а

* Температурната скала с начало при температура – $273,15^{\circ}\text{C}$ е въведена от лорд Келвин (Kelvin) и се нарича абсолютна температурна скала. Абсолютната температура се означава с T , измерва се в келвин (K) и се пресмята по формулата $T = (t + 273,15) \text{ K}$, където t е съответната целзиева температура.

другата е изпомпана до висок вакуум. След отстраняване на преградата въздухът се разширява, като заема целия обем на съда, но обратното – въздухът да се събере от само себе си само в част от съда – не е възможно.

В термодинамиката телата се характеризират с различни величини. Такива са на пример обемът и температурата, които възприемаме с нашите сетива и можем да измерим. За разлика от тях **ентропията**, за която ще разкажем сега, не е достъпна за наблюдение и не съществува уред, с който бихме могли да я измерим. През 1865 г. Рудолф Клаузиус въвежда тази величина по теоретичен път и показва, че нейното изменение при протичане на различни процеси може да се пресмята.

И така, след като разбрахме какво е температура и какво е топлина, да видим какво е ентропия. За да получим представа как е въведена ентропията, ще разгледаме процесите на взаимното превръщане на механичната работа и топлината. Превръщането на механична работа в топлина е често срещан естествено протичащ (спонтанен) процес. Така при движение, при което възникват сили на триене, се отделя топлина, напр. загряването на шкурката при шлайфане. Както показват опитите на Джеймс Джаул (James Joule), когато се извършва механична работа винаги се получава точно еквивалентно количество топлина. Резултатите на Джаул водят до установяване на **Първия принцип на термодинамиката, който представлява разширение на Закона за запазване и превръщане на енергията към топлинните процеси**. Този принцип се изказва и като **забрана за създаване на „вечен двигател от I род“** (устройство, което би извършвало работа непрекъснато, без да получава енергия).

Обратният процес – превръщането на топлина в механична работа, не може да протече спонтанно. Процесите от този

вид обаче имат огромно практическо значение за живота и дейността на човека. Това е причината исторически термодинамиката да възникне като наука за превръщане на топлината в механична работа. Такова превръщане се осъществява в топлинните машини, които „произвеждат“ механична работа за сметка на получено количество топлина.

Въпреки че Първият принцип на термодинамиката не забранява превръщането на топлината изцяло в работа, всички опити за създаване на непрекъснато действаща топлинна машина свидетелстват, че това не е възможно. Независимо от конструкцията и предназначението си всяка топлинна машина има работно вещество (напр. водна пара), което извършва периодично повтарящ се кръгов процес между две тела с различни температури. От по-топлото тяло (нагревател) работното вещество получава количество топлина, извършва работа при разширението си и предава част от получената топлина на по-студеното тяло (охладител), което може да е и околната среда. Така извършената от машината работа A за един период е по-малка от полученото количество топлина Q . С други думи, коефициентът на полезно действие (КПД)* на машината е винаги по-малък от единица ($\eta < 1$), защото не може да се конструира топлинна машина без охладител. Такава е „цената“ за непрекъснатото действие на машината. Една висока „цена“, защото и досега КПД на топлинните машини не е много голям (напр. около 30 % за бензиновия двигател и 40 – 45 % за дизеловия).

Ето как през 1850 г. лорд Келвин (Kelvin) изказва Втория принцип на термодинамиката въз основа на неравенството $\eta < 1$:

Не е възможен термодинамичен процес, единственият резултат от който е превръщане на погълнатото от работното вещество количество топлина изцяло в работа.

*КПД на топлинната машина е отношението на извършената работа A и полученото количество топлина Q за един период.

Този принцип се изказва и като **забрана за създаване на „вечен двигател от II род“** (периодично действащо устройство, което би превръщало изцяло в механична работа получаваната от един топлинен резервоар топлина).

Всъщност Вторият принцип на термодинамиката е обобщение на опитния факт, че **редица процеси не са възможни, въпреки че законът за запазване на енергията не ги забранява.**

Още далеч преди откриването на Втория принцип на термодинамиката френският физик и инженер Сади Карно (Sadi Carnot) подробно изследва действието на устройствата, които преобразуват топлина в работа, и начините за подобряване на много ниския им КПД. В своя труд *„Размишления за движещата сила на огъня и за машините, способни да развият тази сила“*, отпечатан през 1824 г., 28-годишният Карно намира условията, при които КПД на една топлинна машина достига максималната си възможна стойност. Той проявява изключителна физична интуиция, като разглежда **идеалната топлинна машина**, която „работи“ между **две постоянни температури** – T_1 на нагревателя и T_2 на охладителя – с работно вещество въздух. При това всички загуби, които са неизбежни при реалните машини (напр. поради триене), се пренебрегват. И само при тази машина са осигурени най-изгодните условия за превръщане на топлина в работа. Карно доказва, че нейният КПД не зависи от вида на работното вещество и се определя само от двете постоянни температури T_1 и T_2 . По-късно Клаузиус извежда формулата за КПД на идеалната машина на Карно:

$$\eta_k = 1 - (T_2 / T_1).$$

Въпреки че машината на Карно е идеализирана и не е възможно техническото ѝ осъществяване, нейното значение за термодинамиката е огромно, защото:

- η_k представлява недостижимата на практика максимална стойност на КПД на реалните топлинни машини ($\eta < \eta_k$).

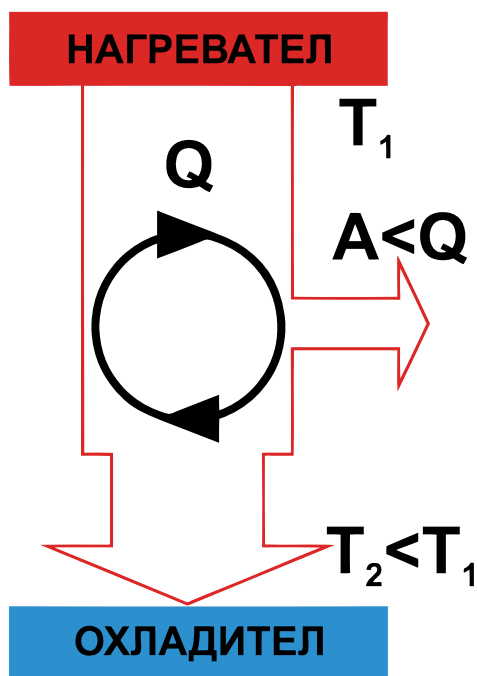


Сади Карно (1796 – 1832)

- изразът за η_k и неравенството $\eta < \eta_k$ стават изходна точка за теоретичните изследвания на Клаузиус, довели до въвеждането на ентропията.

Ще повторим още веднъж: въпреки че в природата няма идеални процеси, те са полезни като недостижима теоретична граница, чрез която може да се открие простото и общото в реалните процеси. И тъкмо при изследването на израза за КПД на идеалната машина на Карно **по чисто математичен път** Клаузиус доказва съществуването на една нова физична величина, за която дотогава учените дори не са позозирали. Той нарича тази величина **ентропия** и я означава с S .

Ентропията характеризира състоянието на едно тяло или система (напр. газ) подобно на температурата или обема. Поради това стойността ѝ за всяко състояние е еднозначно определена, независимо от процеса, чрез който е достигнато това състояние. Когато една система получава топлина, ентропията ѝ нараства, а когато от нея се отнема топлина, ентропията ѝ намалява.



КПД на топлинната машина $\eta < 1$

При протичане на идеален процес, при който температурата на системата се променя, изменението на ентропията ΔS се изразява с интеграл. Но ако температурата остава постоянна, изразът за ΔS се опростява. Такъв е процесът на идеално изотермно разширение на газ. При него полученото количество топлина Q „се изразходва“ за извършване на работа при разширението, а не за загряване на газа, т.е. $T = \text{const}$. При такъв процес $\Delta S = Q/T$.

Ако идеалният процес протича в система, изолирана от външни въздействия, т.е. когато $Q = 0$, следва, че ентропията не се променя ($\Delta S = 0$ или $S = \text{const}$).

А какво е поведението на ентропията при протичане на реални процеси? Като излиза от неравенството $\eta < \eta_K$, Клаузиус доказва, че нарастването на ентропията при реален процес, при който системата

получава количество топлина Q при постоянна температура T , е по-голямо от отношението Q/T , т.е. $\Delta S > Q/T$. Ако процесът протича в изолирана система ($Q = 0$) следва, че ентропията ѝ нараства ($\Delta S > 0$). С други думи, при протичане на реални процеси ентропията „се произвежда“, дори ако системата е изолирана. Това едновременно изменение на ентропията разкрива същността на Втория принцип на термодинамиката, който вече може да се изкаже много по-общо, без да е свързан с конкретен процес, както е при първоначалните формулировки на Клаузиус и Келвин:

Ентропията на изолирана система не може да намалява. При протичане на идеални процеси тя остава постоянна, а при протичане на реални процеси винаги нараства.

Всички естествени, спонтанни процеси протичат в посока на нарастване на ентропията, напр. разглежданите вече процеси на естествена топлопроводност, на разширение на газ във вакуум, на превръщане на работа в топлина. При това нарастване ентропията достига определена максимална стойност, която отговаря на равновесното състояние на системата. В това състояние по-нататъшни спонтанни изменения не са възможни!

Нарастването на ентропията се разглежда и като мярка за намаляване на възможността системите да извършват работа. Ако две тела са с различна температура, има принципна възможност те да се използват за извършване на работа, като станат нагревател и охладител на топлинна машина. Но ако ги допрем, температурите им се изравняват, ентропията нараства и възможността за извършване на работа е безвъзвратно загубена.

По своята общност Законът за нарастване на ентропията на изолирана система може да се сравни със Закона за запазване на енергията. Но именно защото енергията се запазва, чрез нея не може да се определи посоката на протичане на процесите (не може да се отличи крайното от началното

състояние). Критерият за спонтанно протичане на процесите се дава от Закона за нарастване на ентропията:

В изолирана система процесите протичат в посока на нарастване на ентропията. Ето защо ентропията се нарича още „стрела на времето“.

Въпреки общността на този закон не трябва да се забравя, че той се отнася само за изолирани системи. Няма основания той да се обобщава за Вселената като цяло. Това е причината за несъстоятелността на хипотезата за „топлинна смърт“ на Вселената, поддържана от Келвин и Клаузиус. Според нея процесите във Вселената водят до непрекъснато нарастване на ентропията, т.е. Вселената се стреми към равновесно състояние, в което няма да стават повече никакви изменения. Това е състоянието на т.нар. топлинна смърт. Съвременните космологични изследвания обаче показват, че Вселената се разширява и не може да се разглежда като изолирана система.

Другият поглед към ентропията е свързан с микроструктурата на веществото. Около средата на 60-те години на XIX в. молекулно-кинетичната теория постига значителни успехи при чисто механистичното обяснение на различни термодинамични свойства на газовете. А защо да не се потърси механистично обосноваване и на Втория принцип на термодинамиката? С тази задача се заема големият австрийски физик, математик и философ Лудвиг Болцман (Ludwig Boltzmann). Въпреки че през 1866 г. публикува статия по този въпрос, няколко години по-късно той разбира, че не е възможно да се изведе Вторият принцип на термодинамиката от принципите на механиката, защото в дълбоката си същност този принцип има статистическа природа. Болцман е убеден привърженик на идеята за атомния строеж на веществото по време, когато за някои учени тази идея е била все още спорна хипотеза. Неговата интуиция му подсказва, че хаотичното топлинно движение на огромния брой молекули на газовете се подчинява не на за-

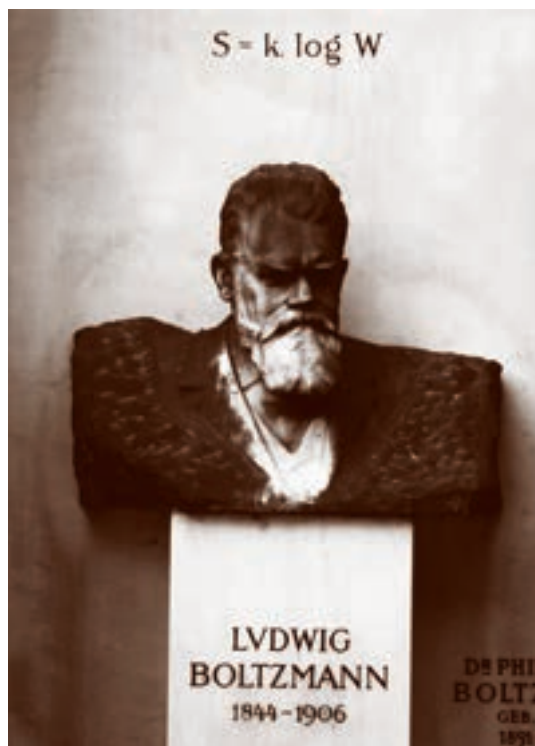


Д-р Весела Дечева е доцент във Физическия факултет на СУ „Св. Климент Охридски“. Научните ѝ интереси са в областта на теорията на кондензираната материя.

коните, валидни за отделните частици, а на качествено нови закономерности. Това му дава основание да приложи при своите изследвания статистическия (вероятностен) подход към огромния брой атоми (или молекули) на материалните системи. По този принципно нов начин Болцман достига до статистическо обосноваване на Втория принцип на термодинамиката, като доказва, че:

- за най-простата термодинамична система – разрежен газ – съществува величина, която по своя физически смисъл и поведение съответства на ентропията;
- процесите в изолирана система протичат така, че системата преминава в състояние, вероятността за което е по-голяма.

От друга страна вече знаем, че при протичане на процеси в изолирана система ентропията също нараства. Това еднотипно поведение на ентропията и вероятността поставя въпроса за намиране на връзка между тези две величини, на пръв поглед нямащи нищо общо помежду си.



Надгробният паметник на Л. Болцман във Виена

През 1877 г. Болцман решава този въпрос, като разкрива статистическия смисъл на ентропията:

Ентропията на система, която се намира в дадено състояние, е мярка за вероятността на това състояние.

На езика на математиката тази „мярка“ се дава от изведения от Болцман закон за пропорционалност между ентропията S на едно състояние и естествения логаритъм на неговата вероятност W :

$$S = k \log W.$$

Тук k е една от фундаменталните физични константи и се нарича константа на Болцман*. Тази кратка формула е изпълнена с дълбок смисъл и има огромно значение за развитието на термодинамиката, защото

за първи път физично понятие се интерпретира с помощта на вероятност. Тя е гравиранирана върху надгробния паметник на Болцман във Виена.

По думите на Болцман Вторият принцип на термодинамиката е един вероятностен принцип. Този принцип губи категоричността си. Ето защо можем да кажем, че:

- **най-вероятното изменение на ентропията на изолирана система е нейното нарастване;**
- **протичащ спонтанно само в едната от двете възможни посоки е този процес, обратният на който е изключително малко вероятен.**

Вероятността за нарушаване на Втория принцип е изключително малка поради огромния брой гравитни частици на веществото. Напр. при разширение на газ от N молекули до двойно по-голям обем от началния вероятността газът да се събере спонтанно в началния обем е $(1/2)^N$. Да си припомним, че в един кубичен сантиметър въздух броят на молекулите е около 10^{19} . Следователно N е огромно число и вероятността за спонтанно „свиване“ на газа е изчезващо малка.

Вероятностният подход показва, че Вторият принцип на термодинамиката и неговите следствия имат смисъл само за системи, които се състоят от огромен брой микрочастици. За малък брой или за отделни микрообекти те не са приложими поради статистическия си характер.

Да се върнем към примера за разделения с презграда на две части съд: в едната има въздух, а другата е изпомпана до висок вакуум. Това определя някаква подреденост в тази система, а когато презградата се отстрани и въздухът заеме целия обем на съда, подредеността изчезва. С други думи, при този спонтанен процес нараства не подредеността на системата.

При изравняване на температурите на телата поради естествена топлопроводност не подредеността също нараства. То-

*Средната кинетична енергия на една газова молекула е пропорционална на величината kT , където T е температурата на газа.

ва е така, защото различната температура на телата, които са в контакт, определя някаква погрешност, а когато температурите се изравнят, системата става напълно непогрешена.

Преходът от ред към непогрешност (хаос) е естествена тенденция на всички процеси в изолираните системи, придружена от нарастване на ентропията. Статистическият подход разкрива, че тази тенденция се дължи на атомния строеж на веществото.

Можем да разгледаме и неизолирани системи, напр. при които има топлообмен с околната среда. При нормално атмосферно налягане легът се топи при постоянна температура 0°C ($T = 273\text{ K}$). За да се разтопи известно количество лед при тази температура, то трябва да получи някакво количество топлина Q , при което ентропията му нараства с $\Delta S = Q/T$. При това нараства и неговата непогрешност, защото структурата на течната вода е по-непогрешена от кристалната структура на леда. Обратно, при замръзване на водата при 0°C тя отдава количество топлина, като ентропията ѝ намалява. При това структурата става по-погрешена, т.е. намалява нейната непогрешност.

Тези примери показват, че **ентропията може да се разглежда и като мярка за непогрешността на системите.**

Резултатите на Болцман първоначално не са забелязани от научната общност, но между 1894 и 1895 г. те пораждаат гореща дискусия в сп. *Nature*. Най-големи противници на Болцман са Лошмидт (Loschmidt), Цермело (Zermelo), Мах (Mach) и Оствалд (Ostwald). При това Мах и особено Оствалд са яростни противници на идеята за атомния строеж на веществото. Реакцията срещу атомната теория, враждебността и неразбирането от страна на колегите му не дават покой на Болцман и той се мести от университет в университет: Грац, Виена, Мюнхен, отново Виена, Лайпциг и накрая се установява във

Виенския университет. На 5 септември 1906 г. 62-годишният Болцман слага край на живота си. Пълното признание на делото му идва след няколко години, когато френският физик Жан Перен (Jean Perrin) провежда редица опити за изследване на Брауновото движение, които доказват реалното съществуване на молекулите и потвърждават атомно-молекулярния строеж на веществото и молекулно-кинетичната теория на топлината.

И така, благодарение на статистическите изследвания на Болцман се установява връзка между ентропия, вероятност и непогрешност на състоянията на физичните системи и се определя границата на приложимост на Втория принцип на термодинамиката и неговите следствия. По думите на Макс Планк (Max Planck) между всички физици на своето време Болцман е разбирал смисъла на ентропията най-добре. А в словото си при откриването на надгробния паметник на Болцман, върху който е гравирана знаменитата му формула, австрийският физик Ханс Тиринг (Hans Thirring) казва, че тази формула ще запази силата си дори тогава, когато всички паметници ще бъдат погребани под останките на хилядолетията.

Накрая ще цитираме думите на Иля Пригожин (от седемдесетте години на XX в.), които показват, че ентропията се проявява по специфичен начин и в сложните биологични системи: „Живото функционира далеч от равновесието, където следствието от нарастването на ентропията не могат да се интерпретират съгласно закона на Болцман. То функционира в област, в която пораждащите ентропия процеси играят съзидателна роля и са източник на подреждане. В тази област използването на универсални закони отстъпва на изследването на специфичните стабилности и нестабилности“.

Благодаря на доц. д-р Богдан Рангелов за обсъждането на текста и за помощта при оформянето на статията. ■