

Термодинамика

Термодинамика изучает *равновесные состояния термодинамических систем и квазистатические процессы*, которые совершаются с этими системами.

Замечание. Мы понимаем термодинамику в узком смысле как теорию равновесных состояний термодинамических систем. Иногда можно услышать о какой-то неравновесной термодинамике. Оставим подобные высказывания на совести авторов.

Понятие термодинамической системы — очень глубокое и сложное понятие. Фактически весь наш курс будет посвящен объяснению того, что такое термодинамическая система.

Термодинамические параметры. Уравнения состояния

Термодинамические системы состоят из *большого числа одинаковых частиц* (молекул, атомов, ионов и т. п.). Иначе говоря, термодинамическая система является механической системой специального вида. Однако поведение термодинамических систем имеет свои качественные особенности, которые и позволяют выделить учение о них в отдельный раздел физики. “Большое число” означает, что количество частиц измеряется в молях, причем один моль, как известно, содержит

$$N_A = 6 \cdot 10^{23}$$

частиц (N_A называется *числом Авогадро*). Это поистине астрономическое число. Для сравнения: одно столетие состоит всего лишь из $3 \cdot 10^9$ секунд.

Термодинамические системы *занимают большой объем*. Конечно, по человеческим меркам этот объем не так велик (один моль газа при нормальных условиях занимает 22.4 литра), но в молекулярном масштабе (характерный размер молекулы газа $3 \cdot 10^{-10}$ м, такой же порядок имеет радиус действия межмолекулярных сил) он огромен.

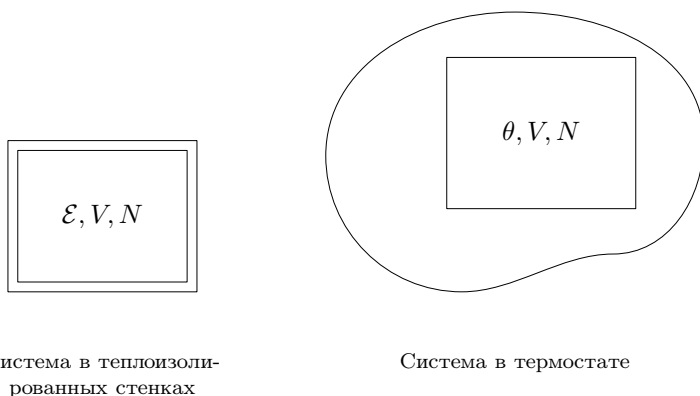
Для каждой термодинамической системы существует *состояние термодинамического равновесия*, которого она при фиксированных внешних условиях с течением времени самопроизвольно достигает. Сформулированное утверждение называется *нулевым началом термодинамики*.

Замечание. Важность этого положения была осознана уже после того, как первое и второе начала получили свои названия. Вообще термодинамика развивалась долго и мучительно, так что накопила немало “болезней роста”.

Понятие состояния равновесия является центральным в термодинамике. С одной стороны, оно аналогично понятию состояния механической системы. Однако из самого определения следует, что состояние термодинамического равновесия характеризуется не координатами и скоростями всех

частиц системы, как это было в механике, а скорее теми “фиксированными внешними условиями”, в которые помещена система. Такие условия описываются на языке *термодинамических параметров*.

Разберемся в этом подробнее на примере системы типа газа. Один из наиболее очевидных способов поместить газ в неизменные внешние условия — поместить его в сосуд с жесткими теплоизолированными стенками. Тогда фиксированными оказываются число частиц N , объем V и *внутренняя энергия газа* \mathcal{E} , под которой в термодинамике понимают обычную механическую энергию газа как механической системы. Число частиц, объем и внутренняя энергия как раз и представляют собой примеры термодинамических параметров.



Разумеется, предложенный выше способ фиксации внешних условий не является единственно возможным. Другой популярный способ — сделать стенки теплопроводящими и привести систему в контакт с *термостатом* — другой термодинамической системой, обычно с гораздо большим числом частиц. В этом случае фиксированы N и V , а внутренняя энергия \mathcal{E} уже не фиксирована и уступает свое место *температуре* θ . Если рассмотренные ранее параметры имели четкий механический смысл, то температура — это уже специфический термодинамический параметр. Сделаем сразу замечание по поводу обозначений. Буквой θ мы будем обозначать температуру в энергетических единицах

$$\theta = kT,$$

а температурой по шкале Кельвина T пользоваться не будем. При этом не имеющие физического смысла постоянная Больцмана

$$k = 1.38 \cdot 10^{23} \text{ Дж/К}$$

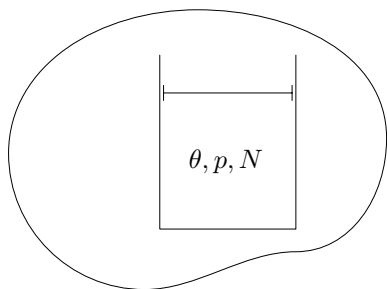
и универсальная газовая постоянная

$$R = 8.31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

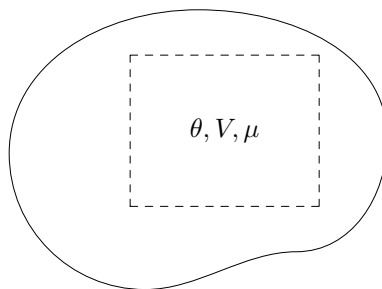
оказываются изгнанными из всех формул.

Способы “фиксации внешних условий” можно множить. Рассмотрим еще два.

Возьмем систему в термостате, но одну из стенок сделаем подвижной. Тогда фиксированными оказываются число частиц N , температура θ и давление p , объем же уже не фиксирован.



Система под поршнем



Воображаемые стенки

Наконец, мысленно выделим в “большой” системе подсистему объемом V . Эти “воображаемые стенки” фиксируют объем V и температуру θ (термостатом служит “большая” система за вычетом подсистемы). Число частиц уже не фиксировано, но третий параметр все равно есть. Он называется *химическим потенциалом* μ , а о его физическом смысле мы поговорим позднее.

Рассмотренные примеры достаточно наглядны и демонстрируют одну интересную особенность: термодинамические параметры естественным образом разбиваются на пары, такие что можно фиксировать либо один параметр из пары, либо другой, но не оба одновременно. В рассмотренных примерах такими парами были внутренняя энергия \mathcal{E} и температура θ , объем V и давление p , число частиц N и химический потенциал μ . Переменные из одной пары называются *сопряженными*.

Замечание. Как мы увидим позднее, естественно считать, что теплоизолированные стенки фиксируют не внутреннюю энергию, а *энтропию* S (еще один специфический термодинамический параметр), поэтому первая пара сопряженных параметров естественнее выглядит так: $S-\theta$.

Если мы зафиксировали число частиц, объем и температуру, то это не означает, конечно, что у термодинамической системы нет определенного давления. Просто значение этого параметра не фиксируется “неизменными внешними условиями”, о которых идет речь в нулевом начале термодинамики, а устанавливается самопроизвольно в результате перехода системы в состояние равновесия. В отличие от фиксированных параметров в соответствие с характером состояния термодинамического равновесия значение давления не остается постоянным, а *флуктуирует* около своего *равновесного значения*. Мы оценим эти флуктуации в разделе “Статистическая физика”, а пока, забегаая вперед, скажем, что они малы $\Delta p/p \sim N^{-1/2}$, так что в термодинамике ими пренебрегают и говорят о равновесных значениях.

Если зафиксировать другие значения числа частиц, объема и температуры, то и равновесное значение давления установится другое. Иначе говоря, давление является функцией числа частиц, объема и температуры $p = p(\theta, V, N)$. Эту связь называют *уравнением состояния*. Аналогично для энтропии и химического потенциала имеем уравнения состояния $S = S(\theta, V, N)$ и $\mu = \mu(\theta, V, N)$.

Если мы введем *пространство термодинамических параметров*, координатами в котором будут θ, S, p, V, μ, N , то уравнения состояния описывают некоторую трехмерную поверхность в этом шестимерном пространстве. Эту поверхность называют *поверхностью равновесных состояний*.

Замечания. Обычно уравнением состояния называют только уравнение $p = p(\theta, V, N)$, однако для полного описания системы нужны все три уравнения.

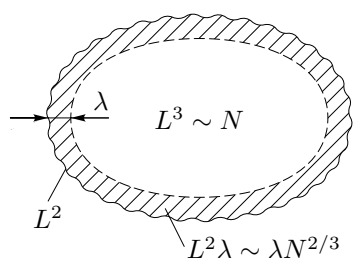
Мы настаиваем на том, что термодинамические параметры являются характеристиками именно равновесного состояния системы. Бессмысленно говорить о давлении или температуре в неравновесной системе. Таким образом точки пространства термодинамических параметров вне поверхности равновесных состояний не имеют физического смысла.

Различные термодинамические системы (например, разные газы) различаются именно формой поверхности равновесных состояний, другими словами, уравнениями состояния. При этом вовсе не обязательно, чтобы отличались все (три) уравнения. Как мы вскоре увидим, все идеальные газы имеют оно и то же уравнение $p = p(\theta, V, N)$, а вот $S = S(\theta, V, N)$ уже отличаются.

Чтобы конкретизировать систему в механике, нужно было задать число материальных точек, их массы и действующие между ними *силы*. В термодинамике мы должны задать *уравнения состояния*.

Принцип аддитивности. Эквивалентность ансамблей

Поскольку “неизменные внешние условия” можно фиксировать различными способами, встает вопрос об эквивалентности этих способов. Поясним это на примере. Возьмем некоторую термодинамическую систему и проведем два опыта. Пусть в первом опыте фиксированы температура θ , объем V и число частиц N . Пусть при этих условиях устанавливается равновесное значение давления p . Во втором опыте поместим систему в другие внешние условия. Зафиксируем те же значения температуры θ и числа частиц N и значение p , которое было равновесным в первом опыте. Будет ли равновесное значение объема V таким же, как фиксированное значение в первом опыте?



Вообще говоря, ответ отрицательный. Однако, учитывая, что термодинамическая система — это система большого числа частиц в большом объеме, можно ожидать, что различие будет тем меньше, чем больше размер системы. Действительно, непосредственно “чувствуют” стенку (и могут “сказать”, подвижна она или нет) лишь те частицы, которые находятся от нее на расстояниях порядка радиуса межмолекулярного взаимодействия λ . Число таких частиц при увеличении объема (при постоянной плотности) растет как $\lambda V^{2/3}$, тогда как общее число частиц растет как V . Если мы будем интересоваться только “объемными” эффектами и пренебрегать “поверхностными”, то различные способы фиксации внешних условий будут эквивалентными.

Замечание. Об эквивалентности различных способов фиксации внешних условий принято говорить об эквивалентности различных ансамблей. Эта терминология пришла из статистической физики.

Для автоматического выделения объемных эффектов принято проводить над всеми термодинамическими параметрами, их функциями и уравнениями так называемую *термодинамическую предельную процедуру*. Она

заключается в вычислении предела при $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, причем *удельный объем* $V/N = v = \text{const}$. При этом каждая величина оказывается пропорциональной какой-то степени объема (или числа частиц). Чаще всего встречаются два случая.

Если послепредельная величина пропорциональна нулевой степени числа частиц, то ее называют *неаддитивной*

$$\lim_{N \rightarrow \infty} f(\theta, vN, N) = \tilde{f}(\theta, v).$$

Примерами таких величин являются давление p , температура θ , химический потенциал μ . Например, уравнение состояния $p = p(\theta, V, N)$ после предельной процедуры выглядит так

$$p = \tilde{p}(\theta, v).$$

Если послепредельная величина пропорциональна первой степени числа частиц, то ее называют *аддитивной*

$$N \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{F(\theta, vN, N)}{N} = N\tilde{f}(\theta, v).$$

Примерами таких величин являются объем V , энтропия S , внутренняя энергия \mathcal{E} . Например, уравнение $\mathcal{E} = \mathcal{E}(\theta, V, N)$ после предельной процедуры выглядит так

$$\mathcal{E} = N\tilde{\varepsilon}(\theta, v).$$

Замечания. Наличие всего двух типов термодинамических параметров — аддитивных и неаддитивных — называется *принципом аддитивности*. Разумеется, какие-то уравнения могут включать величины другого типа аддитивности (например, пропорциональные N^2), но все такие соотношения все равно должны быть *однородны* по аддитивным термодинамическим параметрам.

Отметим, что в каждой паре сопряженных переменных одна аддитивная, а другая — неаддитивная, например, объем V и давление p .

Мы будем всегда обозначать аддитивные переменные большими буквами, а неаддитивные — малыми.

Разумеется, в термодинамике явно проводить предельную процедуру не нужно. Уравнения состояния с самого начала уже должны быть заданы так, чтобы выполнялось условие однородности. Термодинамическая предельная процедура проводится в статистической физике, когда уравнения состояния вычисляются исходя из представлений о взаимодействии молекул.

Для проведения предельной процедуры важна *пространственная однородность* системы и одинаковость составляющих ее частиц. Поэтому системы *во внешних полях* нужно рассматривать “послетермодинамическими” методами.

В случае *фазовых переходов* возникает специфическая пространственная неоднородность системы (разделение фаз), однако она не только не портит предельной процедуры, но прямо с ней связана.

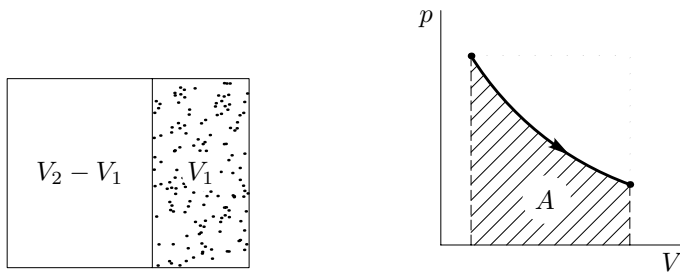
До сих пор у нас не было случая, чтобы сделать одно важное замечание. Неизменности внешних условий вовсе недостаточно для того, чтобы говорить о равновесном состоянии. Наружная стена дома в лютый мороз представляет собой хороший пример системы, в которой вроде бы ничего не происходит, но которая, тем не менее, не является равновесной. На самом деле в ней протекает стационарный процесс передачи тепла от комнаты к окружающему воздуху. Такого рода состояние можно реализовать, только задавая *температуру* снаружи и изнутри, с *теплоизолированными* стенками ничего не получится. Причина в том, что в системе существует ненулевой *поток* тепла, так что влияние границы распространяется гораздо дальше радиуса межмолекулярного взаимодействия. Мы должны уточнить понятие равновесного состояния: в равновесии не только термодинамические параметры не меняются во времени, но и отсутствуют потоки любого типа. Именно при этих условиях все способы фиксации “неизменных внешних условий” оказываются, после проведения предельной процедуры, эквивалентными.

Квазистатические процессы. Первое и второе начала термодинамики

Квазистатический процесс — это непрерывная последовательность равновесных состояний, иначе говоря, это кривая C на поверхности равновесных состояний. Пусть система типа газа описывается уравнениями состояния $p = p(\theta, V, N)$, $S = S(\theta, V, N)$, $\mu = \mu(\theta, V, N)$. Тогда квазистатический процесс можно описать, задав функции $\theta(t)$, $V(t)$, $N(t)$, $t \in [0, 1]$. Параметр t можно условно рассматривать как время, помня, что никакого реального времени нет, а есть только равновесные состояния.

Замечание. По самому своему определению квазистатические процессы являются обратимыми. В учебниках обычно пишут еще всякую чушь про неравновесные необратимые процессы. На самом деле процессы, при которых промежуточные состояния не являются равновесными, не могут быть описаны в рамках термодинамики, поскольку промежуточным состояниям нельзя сопоставить термодинамических параметров. В рамках термодинамики мы можем рассматривать только начальные и конечные состояния системы в таких процессах, если эти состояния являются равновесными. При некоторых дополнительных предположениях можно связать параметры начального и конечного состояний.

Стандартным примером является расширение газа в пустоту. Пусть сосуд объемом V_2 разделен перегородкой на две части так, что объем одной из них равен V_1 , и пусть в этой части находится газ. Перегородку вынимают, и газ заполняет весь объем V_2 . Начальное и конечное состояния равновесные. Связь параметров начального и конечного состояний получается из дополнительного условия равенства внутренних энергий газа (теплоизолированные стенки) или температур (система в термостате) в начальном и конечном состояниях.



Расширение газа в пустоту

Изображение процесса на $p-v$ -диаграмме

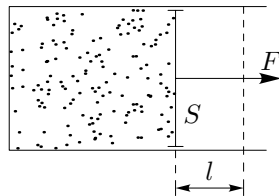
Поскольку кривую C на трехмерной поверхности равновесных состояний в шестимерном пространстве термодинамических параметров изобразить сложно, обычно изображают ее проекции на какие-то двумерные плоскости, например, на плоскость $p-v$. О такой проекции говорят как о $p-v$ -диаграмме.

Имея кривую C на поверхности равновесных состояний, можно определить ряд интегральных характеристик процесса.

Работой газа называется интеграл

$$A = \int_C p dV = \int_0^1 p(\theta(t), V(t), N(t)) V'(t) dt.$$

Геометрическая интерпретация: работа равна площади под графиком процесса на $p-v$ -диаграмме. Нетрудно видеть, что физический смысл работы такой же, как в механике.



Работа газа

Домашнее задание. Проверьте это утверждение, используя рисунок.

В механике мы получали результат $A = \mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2$. В термодинамике это так, если система помещена в сосуд с теплоизолированными стенками. В общем случае

$$(\mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1) + A = Q.$$

Величину Q называют *количеством теплоты*, которое получила система в данном процессе. Приведенное выше равенство называется *первым началом термодинамики*. Оно представляет собой обобщение закона сохранения энергии на тепловые процессы.

Замечание. Никакого разумного независимого определения количества теплоты нет, так что приходится определять его через первое начало.

Второе начало термодинамики утверждает, что количество теплоты может быть записано в виде, аналогичном работе

$$Q = \int_C \theta dS,$$

где S — некоторый новый термодинамический параметр, который называется *энтропией*.

Замечания. Мы хотим подчеркнуть, что работа и количество теплоты определяются для процессов. Бессмысленно говорить о работе или количестве теплоты в данном равновесном состоянии или о разности работ или количеств тепла в двух состояниях. Энтропия же, наоборот, является термодинамическим параметром, то есть имеет определенное значение для данного равновесного состояния системы.

На самом деле в правой части первого начала термодинамики есть еще одно слагаемое $\int_C \mu dN$. Оно не получило специального названия и редко приводится в книгах, однако оно проясняет смысл еще одного термодинамического параметра — *химического потенциала*. Химический потенциал — это приращение внутренней энергии системы при добавлении в нее еще одной частицы.

После предыдущего замечания становится видна удивительная симметрия первого начала. Согласно ему, приращение внутренней энергии равно сумме трех слагаемых, каждое из которых имеет один и тот же вид: это интеграл от неаддитивной переменной по сопряженной к ней аддитивной

$$\mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1 = \int_C (\theta dS - p dV + \mu dN).$$

Связь уравнений состояния. Термодинамические потенциалы

Немного математики. Дифференциальные формы. Выше мы записали первое и второе начала термодинамики в интегральной форме. В термодинамике сложилась традиция записывать эти (и другие) соотношения в дифференциальной форме.

Дифференциальной формой (первого порядка) называется выражение

$$\delta B = b_1(x_1, \dots, x_n) dx_1 + \dots + b_n(x_1, \dots, x_n) dx_n,$$

где $b_1(x_1, \dots, x_n), \dots, b_n(x_1, \dots, x_n)$ — заданные функции. Дифференциальную форму можно интегрировать по кривой

$$\int_C \delta B = \int_C [b_1(x_1, \dots, x_n) dx_1 + \dots + b_n(x_1, \dots, x_n) dx_n],$$

причем справа стоит обычный криволинейный интеграл второго рода. Как мы уже видели в механике, значение интеграла, вообще говоря, зависит не только от начальной и конечной точек, но и от формы кривой. Чтобы подчеркнуть это обстоятельство, сама дифференциальная форма обозначается значком δB , а не dB . Обозначение dB сохраняется для дифференциальных форм, которые являются полными дифференциалами. Если

$$dB = b_1(x_1, \dots, x_n) dx_1 + \dots + b_n(x_1, \dots, x_n) dx_n,$$

то, как мы уже видели, $b_i = \partial B / \partial x_i$. Кроме того, выполняются условия $\partial b_i / \partial x_j = \partial b_j / \partial x_i$. С этими условиями мы тоже уже знакомы, они встречались нам при обсуждении потенциальных сил. В контексте дифференциальных форм они называются *условиями интегрируемости*.

Сделаем еще одно замечание по поводу принятых в термодинамике обозначений. Частные производные типа $\partial \mathcal{E} / \partial \theta$ принято писать, дополнительно указывая, какие переменные при вычислении производной фиксированы, например $(\partial \mathcal{E} / \partial \theta)_{VN}$. Это связано с тем, что термодинамические величины часто выражаются через различные наборы независимых параметров, например, внутреннюю энергию можно выразить через θ, V, N , а можно выразить через θ, p, N — производная $\partial \mathcal{E} / \partial \theta$ будет разной.

Первое и второе начала в дифференциальной форме имеют вид

$$d\mathcal{E} = \theta dS - p dV + \mu dN.$$

Это соотношение сразу же приводит к ряду следствий. Предварительно введем *свободную энергию* $\mathcal{F} = \mathcal{E} - \theta S$. Тогда

$$d\mathcal{F} = -S d\theta - p dV + \mu dN.$$

Смысл перехода к свободной энергии в том, что теперь независимыми переменными являются θ, V, N .

Уменьшение числа уравнений состояния за счет принципа аддитивности. Согласно принципу аддитивности

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(\theta, V, N) &= Nf(\theta, v), & S(\theta, V, N) &= Ns(\theta, v), & V &= vN, \\ p(\theta, V, N) &= p(\theta, v), & \mu(\theta, V, N) &= \mu(\theta, v). \end{aligned}$$

Подставляя в первое начало, найдем

$$N df + f dN = -Ns d\theta - pN dv - pv dN + \mu dN.$$

Перегруппировав слагаемые, получим

$$\frac{dN}{N}(f + pv - \mu) = -df - s d\theta - p dv.$$

Поскольку переменная N входит только в конструкцию dN/N , правая и левая части равенства должны быть равны нулю, и мы получаем формулу для расчета химического потенциала

$$\mu = f + pv$$

и первое начало в редуцированном виде

$$df = -s d\theta - p dv.$$

Таким образом, достаточно задать два уравнения состояния $s = s(\theta, v)$ и $p = p(\theta, v)$. Тогда свободную энергию f можно определить, интегрируя равенство $df = -s d\theta - p dv$, а уравнение состояния для химического потенциала оказывается ненужным — химический потенциал можно рассчитать по формуле $\mu = f + pv$ (если же уравнение все-таки задано, то оно должно согласовываться с этой формулой).

Условие согласованности уравнений состояния. Применяя условие интегрируемости к дифференциальной форме

$$df = -s d\theta - p dv,$$

которая по построению является полным дифференциалом, получим

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_\theta = \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v.$$

Это условие непротиворечивости уравнений состояния $s = s(\theta, v)$ и $p = p(\theta, v)$. Только при соблюдении этого условия форма $df = -s d\theta - p dv$ действительно будет представлять собой полный дифференциал и можно будет определить f интегрированием. В термодинамике уравнения состояния должны быть с самого начала заданы так, чтобы условие согласованности выполнялось.

Термодинамический потенциал. Обратим внимание на сходство соотношения

$$df = -s d\theta - p dv$$

и выражения

$$dU = -F_x dx - F_y dy$$

для потенциальной силы в механике. Мы видим, что, если интерпретировать независимые переменные θ и v как координаты, а уравнения состояния $s = s(\theta, v)$ и $p = p(\theta, v)$ — как соответствующие компоненты сил, то свободная энергия аналогична потенциальной энергии в механике. В связи с этим ее называют еще *термодинамическим потенциалом*.

Замечание. Термодинамический потенциал — это обобщенное название. Если мы посмотрим на выражение

$$d\mathcal{E} = \theta dS - p dV + \mu dN,$$

то увидим, что свободная энергия также может быть названа термодинамическим потенциалом, только независимыми переменными являются S , V и N . Таким образом, для каждого возможного выбора независимых переменных (а мы помним, что от каждой пары сопряженных можно взять только одну) можно указать свой термодинамический потенциал. Некоторые из них (например, внутренняя энергия и свободная энергия) имеют собственные имена и часто употребляются, другие менее популярны.

Свободная энергия является *производящей функцией* для уравнений состояния $s = s(\theta, v)$ и $p = p(\theta, v)$. Действительно, зная $f(\theta, v)$ можно сразу написать

$$s(\theta, v) = -\frac{\partial f(\theta, v)}{\partial \theta}, \quad p(\theta, v) = -\frac{\partial f(\theta, v)}{\partial v}.$$

Таким образом, достаточно знать всего одну функцию $f(\theta, v)$, чтобы иметь полное описание термодинамической системы. По этой причине в общетеоретических вопросах удобнее брать за основу свободную энергию (или другой термодинамический потенциал), а не уравнения состояния.

Наконец, как правило уравнение состояния $s = s(\theta, v)$ не задается непосредственно. Отчасти это связано с историческими причинами (понятие энтропии сформировалось ближе к концу развития термодинамики), отчасти с тем, что, в отличие от давления, энтропию нельзя непосредственно измерить, а значит, нельзя непосредственно определить уравнение состояния $s = s(\theta, v)$ экспериментально. Поэтому обычно вместе с уравнением $p = p(\theta, v)$ задают *теплоемкость* системы.

Пусть задан процесс $\theta(t)$, $V(t)$, $N(t)$, $t \in [0, 1]$ и задано уравнение состояния $S = S(\theta, V, N)$. Тогда количество теплоты $\delta Q = \theta dS$, которое передается системе в этом процессе, можно представить в виде

$$\delta Q = \theta dS = \Phi(t) dt = C(t)\theta'(t) dt = C(t) d\theta.$$

Смысл выделения множителя $C(t)$ понятен — с его помощью переданное системе количество теплоты связывается с изменением температуры системы. Величина C называется *теплоемкостью системы в данном процессе*.

Замечание. Мы подчеркиваем, что теплоемкость зависит от процесса, хотя значение $C(t)$ и связано с вполне конкретным равновесным состоянием. Чтобы теплоемкость стала полноценной функцией состояния, нужно указать тип процесса.

Принято для описания системы использовать *теплоемкость при постоянном объеме* C_{VN}

$$C_{VN} = \left(\frac{\delta Q}{d\theta} \right)_{VN}.$$

В соответствие с принципом аддитивности $C_{VN}(\theta, V, N) = Nc_V(\theta, v)$. Имеем $(\delta Q)_{VN} = \theta(\partial S/\partial\theta)_{VN} d\theta$, поэтому

$$C_{VN} = \theta \left(\frac{\partial S}{\partial\theta} \right)_{VN}, \quad c_V = \theta \left(\frac{\partial s}{\partial\theta} \right)_v.$$

Итак, для описания системы типа газа в термодинамике нужно задать уравнения $p = p(\theta, v)$ и $c_V = c_V(\theta, v)$. Первое принято называть просто *уравнением состояния*, а второе — *калорическим уравнением*.

Условие согласованности уравнения состояния с калорическим уравнением нетрудно получить, продифференцировав еще раз по температуре условие согласованности $(\partial s/\partial v)_\theta = (\partial p/\partial\theta)_v$. Мы получим

$$\left(\frac{\partial c_V}{\partial v} \right)_\theta = \theta \left(\frac{\partial^2 p}{\partial\theta^2} \right)_v.$$

Термодинамические величины идеального газа

Идеальным газом называется термодинамическая система, которая имеет уравнения состояния

$$p = \theta/v, \quad c_V = \text{const}.$$

Первое есть просто уравнение Менделеева—Клапейрона, которое в школе записывают в виде

$$pV = \nu RT.$$

Учитывая, что количество вещества $\nu = N/N_A$, газовая постоянная $R = N_A k$, получим $pV = N\theta$, или $p = N\theta/V = \theta/v$.

Вычислим все термодинамические величины идеального газа, исходя из уравнений состояния.

Прежде всего проверим, что выполняется условие согласованности уравнения состояния и калорического уравнения. Имеем

$$\frac{\partial c_V}{\partial v} = 0, \quad \frac{\partial^2 p}{\partial \theta^2} = 0,$$

так что условие согласованности выполняется.

Следующий шаг — расчет энтропии. Воспользуемся уравнениями

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \theta}\right)_v = \frac{c_V}{\theta}, \quad \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_\theta = \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v.$$

Для идеального газа

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \theta}\right)_v = \frac{c_V}{\theta}, \quad \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_\theta = \frac{1}{v}.$$

Интегрируя первое из этих соотношений, найдем $s(\theta, v) = c_V \ln \theta + \varphi(v)$, где $\varphi(v)$ определяется после подстановки во второе уравнение

$$s(\theta, v) = c_V \ln \theta + \ln v + s_0.$$

Замечание. Значение возникающей *энтропийной постоянной* s_0 в принципе определяется *третьим началом термодинамики*. Мы не будем на этом подробно останавливаться. Отметим лишь, что в конкретных задачах вычисляется обычно разность значений энтропии в двух состояниях и величина s_0 в ответ не входит.

Теперь, зная $p(\theta, v)$ и $s(\theta, v)$, мы можем рассчитать свободную энергию. Имеем

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \theta}\right)_v = -s, \quad \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_\theta = -p.$$

Интегрируя первое уравнение, находим $f(\theta, v) = -c_V(\theta \ln \theta - \theta) - \theta \ln v - \theta s_0 + \chi(v)$. Значение $\chi(v)$ определяется после подстановки во второе уравнение

$$f(\theta, v) = -c_V \theta (\ln \theta - 1) - \theta \ln v - \theta s_0 + \varepsilon_0.$$

Постоянная энергии ε_0 в принципе не может быть определена. То же самое мы наблюдали в механике — начало отсчета потенциальной энергии можно выбирать произвольно.

Химический потенциал может быть вычислен по формуле $\mu = f + pv$ и отличается от f на величину $pv = \theta$. Наконец, внутренняя энергия вычисляется по формуле

$$\varepsilon = f + \theta s.$$

Подстановка уже полученных выражений приводит к весьма простому результату

$$\varepsilon(\theta, v) = c_V \theta + \varepsilon_0.$$

Этот результат также известен из школьной программы. Там вы писали

$$U = \frac{3}{2} \nu RT,$$

что соответствует нашей формуле при $c_V = 3/2$ (проверьте!). В разделе “Статистическая физика” мы увидим, что такое значение c_V имеет для одноатомного газа.

Смеси идеальных газов

До сих пор мы фактически рассматривали термодинамические системы, состоящие из частиц одного сорта. Теперь мы рассмотрим характерные свойства систем, состоящих из частиц нескольких (для простоты двух) сортов. Разберемся прежде всего, какими термодинамическими параметрами описывается такая смесь. Если мы поместим систему в сосуд с жесткими стенками, а сам сосуд — в термостат, то фиксированными окажутся температура θ , объем V и числа частиц N_1 и N_2 . В соответствие с принципом аддитивности термодинамические величины могут произвольным образом зависеть от неаддитивных величин θ , $v_1 = V/N_1$, $v_2 = V/N_2$, а от одной из аддитивных величин, например, от общего числа частиц $N_1 + N_2$, — в соответствие со своим типом аддитивности. Так, свободную энергию можно записать в виде

$$F(\theta, V, N_1, N_2) = (N_1 + N_2) f(\theta, V/N_1, V/N_2).$$

Замечание. Мы хотим предостеречь читателя от распространенной ошибки. Часто ошибочно полагают, будто полный объем V как-то “делится” между частицами первого и второго сортов, и пишут $V = V_1 + V_2$, где V_1 — “объем, который занимают частицы первого сорта”. Единственный параметр, который можно фиксировать стенками, — это полный объем V .

Вообще говоря, свободная энергия не представляется в виде суммы членов, один из которых зависит только от N_1 , а другой — только от N_2 . Однако, если частицы первого и второго сортов не взаимодействуют (частицы же одного сорта вполне могут взаимодействовать между собой), то такое разделение имеет место

$$F(\theta, V, N_1, N_2) = N_1 f_1(\theta, V/N_1) + N_2 f_2(\theta, V/N_2).$$

Полагая $N_2 = 0$ или $N_1 = 0$, убеждаемся, что $f_{1,2}$ имеют уже знакомый нам смысл свободной энергии в расчете на одну частицу, в частности, для идеального газа

$$f_1(\theta, v_1) = -c_{V1}\theta(\ln \theta - 1) - \theta \ln v_1 - \theta s_{01} + \varepsilon_{01}.$$

Замечание. Хотя мы и говорим, что свободная энергия распадается в сумму свободных энергия отдельных сортов частиц даже в случае, когда частицы одного сорта взаимодействуют друг с другом (а соответствующее вещество может быть, например, жидкостью), практически речь может идти только о смесях идеальных газов. Довольно трудно представить себе реальную систему, в которой частицы одного сорта взаимодействуют, а разных сортов — нет.

Все термодинамические величины могут быть получены дифференцированием свободной энергии, поэтому они также распадаются в сумму членов, каждый из которых зависит только от N_1 или N_2 . В частности давление

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = -\frac{\partial f_1(\theta, v_1)}{\partial v_1} - \frac{\partial f_2(\theta, v_2)}{\partial v_2} = p_1(\theta, v_1) + p_2(\theta, v_2).$$

Это равенство называют *законом Дальтона*. Величины p_1 и p_2 называются *парциальными давлениями* отдельных компонент смеси. Подчеркнем, что парциальные давления связаны с температурой, объемом и числом “своих” частиц тем же уравнением состояния, что в однокомпонентном случае. В частности, для идеального газа $p_1 = \theta N_1/V$, $p_2 = \theta N_2/V$. Если ввести удельный объем, нормированный на полное количество частиц (без разбора по сортам) $v = V/N$, $N = N_1 + N_2$, то уравнение состояния смеси можно записать в виде

$$p = p_1 + p_2 = \theta N_1/V + \theta N_2/V = \theta/v,$$

формально совпадающим с уравнением идеального газа.

Внутренняя энергия смеси идеальных газов равна сумме внутренних энергий компонент

$$\mathcal{E} = N_1(c_{V1}\theta + \varepsilon_{01}) + N_2(c_{V2}\theta + \varepsilon_{02}).$$

Если ввести *теплоемкость смеси* и энергетическую постоянную для смеси

$$c_V = (N_1c_{V1} + N_2c_{V2})/N, \quad \varepsilon_0 = (N_1\varepsilon_{01} + N_2\varepsilon_{02})/N,$$

то можно записать внутреннюю энергию смеси в виде, формально совпадающим с внутренней энергией идеального газа

$$\mathcal{E} = N(c_V\theta + \varepsilon_0).$$

Энтропия смеси равна

$$S = N_1(c_{V1} \ln \theta + \ln v_1 + s_{01}) + N_2(c_{V2} \ln \theta + \ln v_2 + s_{02}).$$

Ее можно переписать в виде

$$S = N(c_V \ln \theta + \ln v + s_0) + N_1 \ln \frac{N}{N_1} + N_2 \ln \frac{N}{N_2},$$

где теплоемкость смеси c_V и удельный объем v определены выше, а энтропийная постоянная s_0 для смеси определяется аналогично постоянной энергии ε_0 .

С энтропией смеси связан один интересный момент. Если представить себе, что частицы двух сортов совпадают ($c_{V1} = c_{V2} = c_V$, $s_{01} = s_{02} = s_0$), то формула для энтропии *не переходит* в формулу для одного газа. Дополнительный член

$$N_1 \ln \frac{N}{N_1} + N_2 \ln \frac{N}{N_2}$$

называется *энтропией смешивания*. Он всегда положителен и обращается в нуль только при $N_1 = 0$ или $N_2 = 0$.

Домашнее задание. Докажите это утверждение.

Название связано с задачей о смешивании двух газов (или двух порций одного и того же газа). Пусть в двух частях сосуда, разделенного жесткой адиабатической перегородкой находятся две порции газа. Перегородку вынимают. Нужно определить изменение энтропии к моменту установления равновесия.

Рассмотрим частный случай, когда температуры и давления по обе стороны перегородки в начальном состоянии одинаковы. Тогда они не изменятся и после вынимания перегородки. Если газы по разные стороны перегородки разные (наглядно можно представлять себе черные и белые молекулы), то произойдет перемешивание газов (смесь станет “серой”). Если же газы одинаковы, то термодинамическое состояние вообще не изменится. Оказывается, что в первом случае энтропия смеси меняется, а во втором — нет. Проследим это, используя только свойства аддитивности. Энтропия смеси газов зависит от трех переменных (температуру для краткости не пишем) $S(V, N_1, N_2)$, причем она аддитивна $S(\lambda V, \lambda N_1, \lambda N_2) = \lambda S(V, N_1, N_2)$. Чтобы давления в начальном состоянии по обе стороны были равны (при равной температуре), должны быть равны отношения $V_1/N_1 = V_2/N_2 = v$. Нетрудно проверить, что тому же равно отношение $(V_1 + V_2)/(N_1 + N_2) = v$. Начальная энтропия

$$S(V_1, N_1, 0) + S(V_2, 0, N_2) = N_1 S(v, 1, 0) + N_2 S(v, 0, 1).$$

Энтропия после перемешивания

$$S(V_1 + V_2, N_1, N_2) = (N_1 + N_2)S\left(v, \frac{N_1}{N_1 + N_2}, \frac{N_2}{N_1 + N_2}\right).$$

Ясно, что эти выражения вовсе не равны друг другу. Для идеальных газов с совпадающими теплоемкостями и энтропийными постоянными разность как раз равна выписанной выше энтропии смешивания.

Пусть газы одинаковы. Тогда энтропия зависит всего от двух переменных $S(V, N)$ и аддитивна $S(\lambda V, \lambda N) = \lambda S(V, N)$. Начальная энтропия

$$S(V_1, N_1) + S(V_2, N_2) = N_1 S(v, 1) + N_2 S(v, 1).$$

Конечная энтропия

$$S(V_1 + V_2, N_1 + N_2) = (N_1 + N_2)S(v, 1)$$

совпадает с начальной.

Замечание. Разрыв энтропии при переходе от смеси двух разных газов к “смеси” двух порций одного и того же газа получил название *парадокс Гиббса*. Внимательное изучение литературы показывает, что самому Гиббсу решение парадокса было прекрасно известно еще в 1903 г., но осталось, по всей видимости, неизвестным более поздним авторам.

Термодинамические величины жидкости и твердого тела

Последовательное описание жидкости и твердого тела — сложная и нерешенная до конца задача. Мы будем пользоваться простейшими феноменологическими уравнениями.

Основным отличием жидкости и твердого тела от газа является их малая сжимаемость. В достаточно широком диапазоне температур и давлений удельный объем жидкости или твердого тела остается неизменным. Поэтому в самом грубом приближении уравнение состояния имеет вид

$$v = \text{const.}$$

Таким образом, объем (а вместе с ним и сопряженное давление) фактически не является термодинамическим параметром. Опыт также показывает, что теплоемкость жидкостей и твердых тел в широком интервале температур остается постоянной. Стало быть, внутреннюю энергию можно записать в виде

$$\varepsilon = c\theta + \varepsilon_0.$$

Для твердых тел при высоких температурах $c = 3$ — так называемый закон Дюлонга и Пти. Используя соотношение $d\mathcal{E} = \theta dS$, находим энтропию

$$s = c \ln \theta + s_0.$$

Замечания. Скажем несколько слов по поводу смесей жидкостей. Из-за сильного взаимодействия частиц жидкостей выписанные выше формулы к смесям неприменимы. Исключением является случай, когда различными компонентами “смеси” являются разные фазы одного и того же вещества, например газ и жидкость. При изучении фазовых переходов мы увидим, что возникает пространственное разделение фаз, так что, в отличие от рассмотренных выше смесей идеальных газов, в двухфазной системе газ и жидкость друг в друга не проникают, а занимают каждый свой объем. Термодинамические величины двухфазной системы точно равны сумме вкладов отдельных фаз. Аналогичные соображения справедливы и для системы, состоящей из твердого тела и не проникающей в него жидкости (в этом случае они уже не обязательно являются разными фазами одного и того же вещества).

Постоянная энергии ε_0 и энтропийная постоянная s_0 , входящие в термодинамические величины идеального газа и соответствующей жидкости (или твердого тела), различны. Как показывает теория фазовых переходов, при испарении частицы жидкости одновременно меняются внутренняя энергия, энтропия и объем, причем $\Delta\varepsilon + p\Delta v = \theta\Delta s$, где θ и p — температура и давление при фазовом переходе (при переходе жидкость—твердое тело членом $p\Delta v$ можно пренебречь). Величину $q = \theta\Delta s$ называют *скрытой теплотой перехода*. При составлении баланса для двухфазных систем нужно иметь в виду, что постоянные ε_0 и s_0 постоянны только в одной фазе и скачком меняются при переходе в другую фазу.

Простейшие процессы с идеальным газом. Цикл Карно

Термодинамика первоначально развивалась как наука о превращении тепла в механическую работу. Лишь значительно позднее было осознано, что термодинамика — это прежде всего наука о свойствах вещества. Соответственно центр тяжести первоначально был смещен в сторону процессов, и лишь позднее была осознана важность и глубина понятия равновесного состояния. Тем не менее, в любом учебнике термодинамики до сих пор можно найти разделы, посвященные процессам. По сравнению с учением о равновесных состояниях такие разделы носят явно выраженный технический, а не научный, характер. Мы также отдадим дань традиции.

Простейшие виды процессов получаются, если зафиксировать две из трех независимых переменных. Принято всегда фиксировать N , тогда из двух оставшихся пар сопряженных переменных $\theta—s$ и $p—v$ нужно выбрать еще одну фиксированную переменную.

Изохорный процесс. Объем системы $V = \text{const}$. Работа системы равна нулю $A = 0$, а количество теплоты

$$Q = \mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1 = c_V N(\theta_2 - \theta_1).$$

В соответствии с самим своим определением, теплоемкость в этом процессе равна c_V .

Изобарный процесс. Давление в системе $p = \text{const}$. Работа системы

$$A = p(V_2 - V_1) = N(\theta_2 - \theta_1).$$

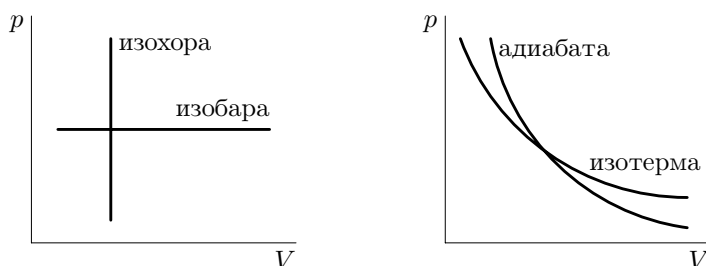
Количество теплоты

$$Q = \mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1 + A = c_V N(\theta_2 - \theta_1) + N(\theta_2 - \theta_1) = (c_V + 1)N(\theta_2 - \theta_1).$$

Теплоемкость в этом процессе равна

$$c_p = c_V + 1.$$

Это равенство называют *соотношением Майера*.



Изотермический процесс. Температура системы $\theta = \text{const}$. Уравнение процесса можно еще записать в виде $pV = \text{const}$. Работа системы

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{N\theta}{V} dV = N\theta \ln \frac{V_2}{V_1} = N\theta \ln \frac{p_1}{p_2}$$

(при вычислении мы использовали уравнение состояния $pV = N\theta$ и следствие из него $p_1V_1 = p_2V_2$). Количество теплоты равно работе, поскольку внутренняя энергия не меняется

$$Q = A.$$

Адиабатный процесс. Энтропия системы $S = \text{const}$. Поскольку $\delta Q = \theta dS$, то $\delta Q = 0$. Именно это условие, а не постоянство энтропии, обычно берут в качестве определения адиабатного процесса.

Поскольку энтропия — не очень наглядная величина, получим уравнение адиабатного процесса в переменных (p, v) . Имеем

$$s = c_V \ln \theta + \ln v + s_0 = \text{const.}$$

Объединяя логарифмы, найдем

$$\theta^{c_V} v = \text{const.}$$

Это уравнение процесса в переменных (θ, v) . Чтобы переписать его в переменных (p, v) , воспользуемся уравнением состояния $p v = \theta$. Исключая θ , найдем

$$p v^\gamma = \text{const.},$$

где $\gamma = c_p/c_V$ называется *показателем адиабаты*. Уравнение адиабаты в переменных (p, v) называется *уравнением Пуассона*. Поскольку всегда $c_p > c_V$, то $\gamma > 1$ и на p — v -диаграмме адиабата идет круче изотермы.

Работа газа в адиабатном процессе равна убыли его внутренней энергии

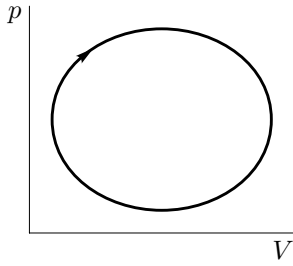
$$A = -(\mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1) = -c_V N(\theta_2 - \theta_1).$$

Используя уравнение Пуассона и уравнение состояния, можно выразить работу через начальный и конечный объемы или начальное и конечное давления.

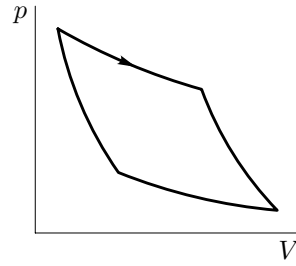
Отметим, что с “механической” точки зрения, наиболее элементарными являются адиабатный и изотермический процесс. При адиабатном процессе нам вообще не нужен термостат, а все воздействие на систему сводится к изменению объема. При изотермическом процессе термостат нужен, но только один. В то же время для проведения изохорного или изобарного процесса нужен целый набор термостатов с различными температурами.

Особую роль в термодинамике играют *циклические процессы* или просто *циклы*. Квазистатический процесс называется *циклическим*, если начальное и конечное состояния системы совпадают. Особая роль циклов связана с тем, что их можно повторять вновь и вновь. Фактически все тепловые машины (двигатели, холодильники и т. п.) используют циклические процессы.

Простейшим с “механической” точки зрения циклом является цикл, состоящий из двух изотерм и двух адиабат. Этот цикл называется *циклом Карно*. В контексте этого цикла термостат с большей температурой θ_1 принято называть *нагревателем*, а термостат с меньшей температурой θ_2 — *холодильником*. Саму же термодинамическую систему, с которой проводят процесс, принято называть *рабочим телом*. Если цикл Карно используется для превращения тепла в работу, то при каждом проходе цикла



Циклический процесс



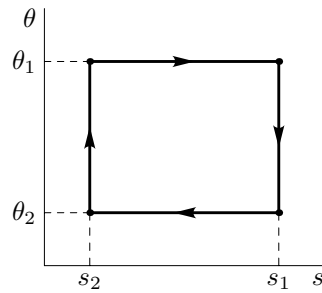
Цикл Карно

рабочее тело получает некоторое количество тепла Q_1 от нагревателя и отдает некоторое количество тепла $|Q_2|$ холодильнику (количество тепла Q_2 рабочее тело отдает, поэтому $Q_2 < 0$). Поскольку начальное и конечное состояния рабочего тела совпадают, совпадают и их внутренние энергии. Тогда работа за цикл

$$A = Q_1 + Q_2 = Q_1 - |Q_2|.$$

Естественным образом определяется коэффициент полезного действия (КПД) цикла Карно

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1}.$$



Цикл Карно в переменных $\theta-s$

Чтобы выразить КПД цикла Карно через температуры нагревателя и холодильника, изобразим цикл Карно не на привычной $p-v$ -диаграмме,

а на θ — s -диаграмме. Обозначая максимальную и минимальную энтропии через S_1 и S_2 и вспоминая, что $\delta Q = \theta dS$, получим для количеств тепла выражения

$$Q_1 = \theta_1(S_1 - S_2), \quad Q_2 = \theta_2(S_2 - S_1),$$

подставляя которые в формулу для КПД, найдем

$$\eta_C = \frac{\theta_1 - \theta_2}{\theta_1}$$

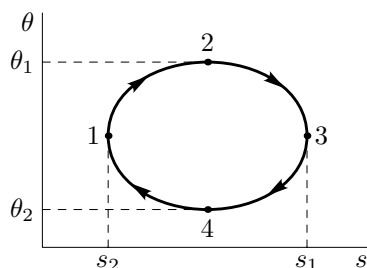
(индекс C напоминает нам, что формула справедлива только для цикла Карно).

Отметим, что при выводе этой формулы мы не пользовались тем, что рабочее тело — идеальный газ. Таким образом, формула для КПД цикла Карно справедлива для любого рабочего тела.

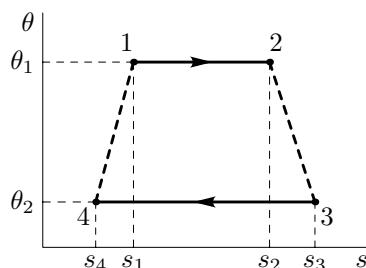
Обобщить определение КПД на произвольные циклы не так просто. Как уже отмечалось выше, для осуществления таких циклов нужны не два, а больше термостатов. Нагревателями и холодильниками их назвать уже нельзя, поскольку, вообще говоря, один и тот же термостат будет как отдавать тепло рабочему телу на одном участке цикла, так и получать его от рабочего тела на другом участке. Непонятно, какой вклад должен давать теплообмен с этим термостатом в величину Q_1 , стоящую в знаменателе формулы $\eta = A/Q_1$ для КПД. Ситуацию можно довести до абсурда, если проходить изотерму θ_1 в обычном цикле Карно туда-сюда-обратно. Полученное рабочим телом за два прямых прохода тепло вдвое больше обычного, а КПД, стало быть, вдвое меньше. К тому же простое суммирование количеств теплоты, полученных рабочим телом от разных нагревателей, не учитывает того, что тепло, полученное от нагревателя с меньшей температурой, в термодинамическом смысле “менее ценно”.

Приведенные соображения достаточно ясно показывают, что КПД является не научной, а технической характеристикой. На практике КПД, скажем, двигателя внутреннего сгорания определяют по расходу бензина при работе на стандартных оборотах и стандартном усилии на валу. Произведение оборотов и усилия дает мощность, а по справочнику можно посмотреть удельную теплоту сгорания бензина. Поделив одно на другое, получают КПД (и это правильно). Не следует слишком серьезно относиться к теоретическому сравнению КПД различных циклов. Единственный научно бесспорный способ сравнения — по производству энтропии, но все циклы на равновесных процессах в этом смысле эквивалентны, поскольку энтропии не производят. Сравнение же циклов с неравновесными процессами — дело еще более гиблое, поскольку в рамках термодинамики промежуточным состояниям неравновесного процесса невозможно сопоставить

термодинамических параметров, а самому процессу — конкретной работы. Фактически все имеющиеся в учебниках сравнения опираются либо на неявное (неверное) предположение о возможности описать неравновесный процесс термодинамическими параметрами, либо на совсем уж философские рассуждения об обратимости и необратимости. Справедливости ради следует сказать, что и основополагающая работа Карно производит впечатление философской, а не научной.



Сравнение КПД произвольного цикла на равновесных процессах с КПД цикла Карно



Сравнение КПД цикла с двумя термостатами и неравновесными адиабатными процессами с КПД цикла Карно

Отдавая дань традиции, мы все же сравним КПД двух циклов специального вида с КПД цикла Карно. Первым будет произвольный цикл на равновесных процессах, а вторым — цикл с двумя термостатами, в котором изотермические процессы равновесны, а адиабатные могут быть неравновесными (необратимыми).

При расчете КПД произвольного цикла на равновесных процессах под Q_1 будем понимать тепло, переданное рабочему телу всеми термостатами, даже если потом оно было им же отдано обратно. Аналогично будем понимать Q_2 . Сравнивать КПД произвольного цикла будем с КПД цикла Карно с теми же максимальной и минимальной температурами θ_1 и θ_2 . Тогда

$$Q_1 = \int_{1-2-3} \theta dS \leq \int_{1-2-3} \theta_1 dS = \theta_1(S_1 - S_2),$$

$$|Q_2| = \int_{1-4-3} \theta dS \geq \int_{1-4-3} \theta_2 dS = \theta_2(S_1 - S_2).$$

Теперь уже нетрудно сделать оценку

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} \leq 1 - \frac{\theta_2}{\theta_1} = \eta_C.$$

При рассмотрении цикла, в котором адиабатные процессы могут быть неравновесными, мы сможем изобразить на θ — s -диаграмме только равновесные изотермические процессы (неравновесные адиабатные условно обозначены пунктиром). Заимствуя слабую форму второго начала термодинамики для неравновесных процессов из следующей лекции, мы можем утверждать, что при обоих адиабатных процессах энтропия растет, то есть $S_1 > S_4$, $S_3 > S_2$. Тогда

$$Q_1 = \theta_1(S_2 - S_1), \quad |Q_2| = \theta_2(S_3 - S_4) > \theta_2(S_2 - S_1),$$

откуда получаем оценку

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} \leq 1 - \frac{\theta_2}{\theta_1} = \eta_C.$$

Циклы можно использовать не только для превращения тепла в работу. Например, тепловой двигатель, работающий по циклу Карно, но пущенный в обратную сторону, превращается в *холодильную машину*. При каждом проходе цикла рабочее тело отбирает у холодильника тепло $|Q_2|$ и отдает нагревателю тепло Q_1 . Эффективность холодильных машин естественно оценивать по отношению $\xi = |Q_2|/A$, и это еще более непонятная величина, чем КПД.