

Лекция 14.

Второй закон термодинамики.

§ 14-1. Принцип действия тепловых машин.

Под термином «тепловая машина» можно понимать любое устройство, предназначенное для совершения работы над внешними телами за счет энергии, поступающей в это устройство в виде теплоты. Для простоты представим ее в виде цилиндра, содержащего газ (рабочее тело) и снабженного подвижным поршнем.

Машина способна совершать длительную работу без изменения своих свойств. Такую работу она может совершать циклически, т.е. по круговому процессу, повторяя его много раз. Получение положительной работы за один цикл

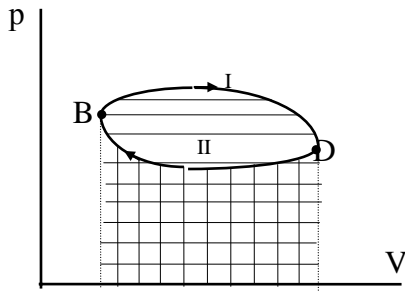


Рис.55. Диаграмма состояния.

основано на том, величина работы зависит от способа перевода газа из одного состояния в другое - на диаграмме (см.рис.55) это определяется кривой, которая описывает изменение состояния рабочего тела. Пусть начальному состоянию газа соответствует точка В. Для того, чтобы газ совершил работу, он должен увеличить свой объем. Расширения газа можно достичь нагреванием. Нагревание происходит при тепловом контакте с **нагревателем**, т.е. тепловым резервуаром, температура которого выше температуры рабочего тела.

Процесс нагревания изображается на диаграмме кривой I. Величина работы,

которую совершает газ при нагревании, определяется выражением $A_1 = \int_{V_1}^{V_2} p_1(V) dV$.

На диаграмме это определяется площадью, ограниченную кривой I и ординатами точек В и D (горизонтальная штриховка). По первому закону термодинамики количество теплоты, полученное газом, расходуется на совершение работы и изменение внутренней энергии газа:

$$Q_1 = U_D - U_B + A_1. \quad (14-1)$$

Для возвращения газа в первоначальное состояние его надо сжать до прежнего объема. При этом над ним совершить некоторую работу A_2 , величина которой также зависит от того каким образом газ переводится в первоначальное состояние. Очевидно, что машина способна совершать полезную работу при замкнутом цикле, если $A_1 > A_2$. Для того, чтобы выполнялось это неравенство, кривая II, определяющая величину работы A_2 (вертикальная штриховка), должна проходить ниже кривой I, т.е. сжатие газа должно проходить при более низких давлениях, чем расширение. Т.к. более низкие давления соответствуют более низким температурам, то газ нужно охладить. Поэтому газ приводят в тепловой контакт с **холодильником** - тепловым резервуаром, температура которого ниже температуры газа. Если холодильник отбирает у газа теплоту Q_2 , то по аналогии с процессом I можно записать:

$$-Q_2 = U_D - U_B - A_2, \quad (14-2)$$

где отрицательный знак работы означает, что в этом случае работа совершается внешними силами.

Сложив выражения (14-1) и (14-2), получим:

$$Q_1 - Q_2 = A_1 - A_2 = A, \quad (14-3)$$

т.е. полезная работа, произведенная машиной, равна разности теплот: Q_1 , полученной от нагревателя, и Q_2 , отданной холодильнику.

Отношение полезной работы к теплоте Q_1 , полученной машиной от нагревателя, называется **коэффициентом полезного действия η** (КПД) машины:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}. \quad (14-4)$$

Цикл рис.55 можно осуществить (если процессы I и II - обратимы) и в обратном направлении: газ расширяется по кривой II и сжимается при более высоких давлениях по кривой I. В этом случае расширяясь, газ будет отнимать тепло у теплового резервуара. Наоборот, при сжатии по кривой I газ будет отдавать тепло тепловому резервуару с большей температурой, который будет нагреваться. Чтобы осуществить такой цикл, надо затратить определенную работу. Машина, работающая по такому циклу, называется холодильной машиной.

§ 14-2 Второй закон термодинамики.

Повышение КПД тепловой машины является важнейшей практической задачей. Соотношение (14-4) показывает, наиболее эффективным способом достижения этой задачи должно быть понижение количества теплоты, отдаваемой холодильнику. Если бы удалось добиться того, чтобы вся полученная от нагревателя теплота превращалась в работу, то КПД такой машины равнялся бы единице. Такая машина могла бы работать за счет тепла мирового океана, т.е. она была бы источником «даровой» энергии и служила бы достаточно долго. Однако многочисленные попытки приблизиться к решению этой проблемы оказались безуспешными. Более того, английским ученым В. Томсоном (позднее лорд Кельвин) было сформулировано положение о невозможности построения такого двигателя, который был назван вечным двигателем второго рода. Это положение теперь называется вторым законом термодинамики. Полная формулировка этого закона в редакции Томсона гласит: **невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счет охлаждения теплового резервуара.**

Немецкий ученый Р. Клаузиус предложил другую формулировку этого закона: **невозможен самопроизвольный переход тепла от холодного тела к горячему.** Термин «самопроизвольный» означает, что такая передача теплоты должна происходить без каких-либо изменений в окружающих телах. Хотя такая формулировка кажется естественной, однако ее эквивалентность формулировке Томсона далеко не очевидна. Доказательство эквивалентности этих формулировок проводится от противного. Предположим, что положение Томсона неверно: существует машина, которая работает только за счет охлаждения одного тела - нагревателя. Пусть работа, производимая этой машиной, передается другому телу, температура которого выше, чем температура нагревателя. Предположим, что это тело состоит из нескольких частей, трущихся друг о друга, и вся работа, получаемая теплом, превращается в работу против сил трения, т.е. превращается в тепло. Возможность полного превращения работы против сил трения в теплоту доказана Джоулем. В результате произойдет нагревание выбранного тела, тогда как в машине после совершения цикла никаких изменений не происходит, и она возвраща-

ется в первоначальное состояние. Таким образом единственным результатом работы машины бу-

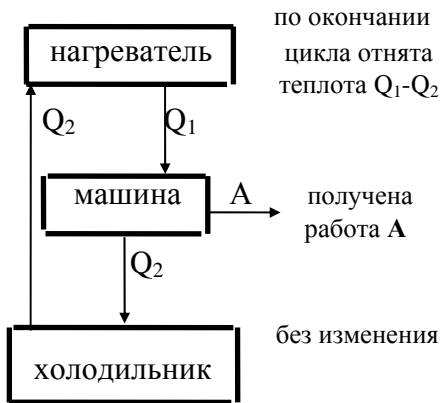


Рис.56. Цикл машины.

дет передача тепла от менее нагретого тела более горячему, что противоречит формулировке Клаузиуса. Если же наоборот, не справедлива формулировка Клаузиуса, то с помощью тепловой машины можно осуществить цикл, схема которого показана на рис.56. Она отбирает у нагревателя теплоту Q_1 , передает холодильнику теплоту Q_2 , совершает работу $A = Q_1 - Q_2$ и возвращается в прежнее состояние. Если теперь теплота Q_2 самопроизвольно передастся от холодильника нагревателю, то получится противоречие формулировке Томсона: машина со-

совершила полезную работу только за счет отбора теплоты у нагревателя, состояние холодильника при этом не изменилось.

§ 14-3. Теоремы Карно.

Французским инженером С. Карно были исследованы различные циклы, по которым работают тепловые машины, и сформулированы некоторые общие принципы, касающиеся теоретически возможных КПД таких машин. Теперь эти принципы известны как теоремы Карно, которые гласят:

1. КПД всех обратимых тепловых машин, работающих с одним и тем же нагревателем и одним и тем же холодильником, одинаковы.
2. КПД необратимых тепловых машин, не может быть больше КПД обратимой машины, работающей с такими же нагревателем и холодильником, что и необратимая машина.

Для доказательства первого из этих положений рассмотрим две различные обратимые машины, КПД которых равны η_1 и η_2 соответственно. Не ограничивая общности рассуждений, можно предположить, что обе машины, работая в прямом цикле, отбирают от нагревателя одно и то же количество теплоты²¹ Q_1 . Т.к. КПД машин разные, то холодильнику они отдают разные теплоты, величину которых

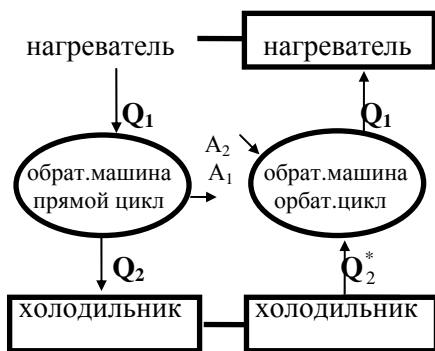


Рис.57. К доказательству теоремы Карно.

обозначим Q_2 и Q_2^* соответственно. КПД обеих машин определяются таким образом:

$$\eta_1 = \frac{A_1}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}; \quad (14-5)$$

$$\eta_2 = \frac{A_2}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2^*}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2^*}{Q_1}. \quad (14-6)$$

Пусть $\eta_1 > \eta_2$. Тогда $A_1 > A_2$ и $Q_2 < Q_2^*$. Объединим обе машины в один агрегат, где машина с большим КПД работает по прямому циклу, а другая

²¹ Если одна из машин отбирает у нагревателя за цикл теплоту q_1 , а вторая - q_2 , то всегда можно подобрать такое количество циклов N_1 первой машины и N_2 второй машины, чтобы $N_1 q_1 = N_2 q_2 = Q_1$ с любой степенью точности.

по обратному, причем нагреватель и холодильник у них общие (см. рис 57). При совершении цикла в обратном направлении вторая обратимая машина отдает нагревателю такое же количество теплоты, которое она забирает у него при совершении прямого цикла. Кроме того, для работы второй машины по обратному циклу требуется работа внешних сил, равная по величине той работе, которую производит эта машина, работая по прямому циклу. При действии машин в агрегате работу внешних сил выполняет первая машина, затрачивая на это лишь часть своей работы, т.к. $A_1 > A_2$. После завершения цикла агрегата состояние нагревателя не изменилось, ибо он отдал первой машине теплоту Q_1 ,

но такое же количество теплоты он получил от второй машины. Холодильник же получил теплоту Q_2 от первой машины, но отдал второй машине $Q_2^* > Q_2$, т.е. он охладился. При этом агрегат произвел полезную работу $A = A_1 - A_2$. Таким образом видно, работа такого агрегата противоречит второму закону термодинамики в формулировке Томсона, и наше предположение о том, что $\eta_1 > \eta_2$ неверно.

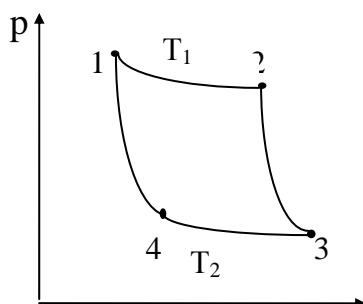
Нетрудно догадаться, что неверным является обратное предположение: $\eta_1 < \eta_2$. Для доказательства этого достаточно перенумеровать машины (первая машина станет второй, а вторая - первой), тогда, повторяя только что проведенное рассуждение, получим требуемый результат. Поэтому остается только одна возможность: $\eta_1 = \eta_2$, и первая теорема Карно доказана.

Доказательство второй теоремы проводится аналогично. Пусть КПД необратимой машины $\eta_1 > \eta_2$, где η_2 - КПД обратимой машины, имеющей общие с необратимой машиной нагреватель и холодильник. Поскольку в рассуждении доказательства первой части первой теоремы Карно обратимость или необратимость первой машины не играла никакой роли, то вывод о неправильности предположения о том, что $\eta_1 > \eta_2$, где $\eta_1 = \eta_{\text{необрат}}$ сохраняет свою силу. Однако опровергнуть обратное предположение ($\eta_{\text{необрат}} < \eta_{\text{обрат}}$), невозможно, т.к. необратимая машина не может работать по обратному циклу. Поэтому неравенство $\eta_{\text{необрат}} < \eta_{\text{обрат}}$ остается справедливым, и вторая теорема Карно доказана.

§ 14-4. Цикл Карно.

Из теорем Карно следует, что теоретическое значение КПД тепловых машин не зависит от конструкции машины, но могут зависеть лишь от свойств нагревателя и холодильника. Наиболее простым является случай, когда температуры нагревателя и холодильника остаются постоянными, и процессы теплообмена между рабочим телом и тепловым резервуаром должны быть **изотермическими**.

Цикл, состоящий из двух изотерм и двух адиабат, впервые был рассмотрен



С. Карно (см рис.58), и в настоящее время носит его имя. Пусть начальной точкой цикла является точка 1. В качестве рабочего тела выберем один моль идеального газа. Газ в состоянии 1 приводится в тепловой контакт с тепловым резервуаром, температура которого T_1 , и квазиравновесно нагревается при этой температуре. При нагревании газ расширяется до объема V_2 (состояние 2) и совершает работу A_{12}

Рис.58. Цикл Карно. $V = RT_1 \ln V_2/V_1$. Из состояния 2 газ адиабатически переводится в состояние 3. В этом случае отсутствует тепло-

обмен с окружающей средой, и газ, расширяясь, совершает работу, величина которой $A_{23} = C_v(T_1 - T_2)$. В точке 3 газ подвергается изотермическому сжатию при температуре T_2 , и внешние силы совершают работу $A_{34} = RT_2 \ln V_4/V_3$. Наконец путем адиабатического сжатия до первоначального объема газ возвращается в прежнее состояние 1. В этом процессе совершается работа $A_{41} = C_v(T_2 - T_1)$. Общая работа газа на всем цикле складывается из работ на каждом из его участков, т.е. $A_{\text{общ}} = A_{12} + A_{23} + A_{34} + A_{41}$, или

$$A_{\text{общ}} = RT_1 \ln V_2/V_1 + C_v(T_1 + T_2) + RT_2 \ln V_4/V_3 + C_v(T_2 - T_1) = RT_1 \ln V_2/V_1 + RT_2 \ln V_4/V_3.$$

Отношения объемов V_2/V_1 и V_4/V_3 связаны между собой. Чтобы найти эту связь, вспомним частный вид уравнения адиабаты: $TV^{\gamma-1} = \text{const}$. Тогда для адиабаты 2-3:

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}. \quad (14-5)$$

Аналогично для адиабаты 4-1:

$$T_2 V_4^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}. \quad (14-6)$$

Перемножив почленно два последних выражения и сократив обе части получившегося результата на величину $T_1 T_2$, получим:

$$V_4^{\gamma-1} V_2^{\gamma-1} = V_3^{\gamma-1} V_1^{\gamma-1}. \quad (14-7)$$

Последнее соотношение легко преобразовать к виду:

$$\frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1}.$$

Поэтому $\ln V_2/V_1 = \ln V_3/V_4$ или

$$\ln V_4/V_3 = - \ln V_2/V_1. \quad (14-8)$$

Отсюда КПД цикла Карно равен:

$$\eta = \frac{A_{\text{общ}}}{Q} = \frac{1}{Q} \left(RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \right),$$

откуда с учетом (14-8) следует, что

$$\eta = \frac{1}{Q} \left(RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} \right) = \frac{R}{Q} \ln \frac{V_2}{V_1} (T_1 - T_2). \quad (14-9)$$

Величина полученной рабочим телом теплоты Q при изотермическом нагревании газа при температуре T_1 определяется на основании первого закона термодинамики. Поскольку при изотермическом процессе изменения внутренней энергии не происходит, то $Q = A_{12} = RT_1 \ln V_2/V_1$. Тогда

$$\eta = \frac{R \ln V_2/V_1}{RT_1 \ln V_2/V_1} (T_1 - T_2),$$

и величина КПД определяется лишь значениями температур нагревателя и холодильника:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (14-10)$$

Следует отметить, что формула (14-10) получена в предположении о равновесности (точнее, квазиравновесности) и обратимости процессов, составляющих рассмотренный цикл.

§ 14-5. Двигатель Стирлинга.

Принцип действия этого двигателя предложен в 1816 году шотландским священником Р. Стирлингом. Диаграмма, описывающая работу этого двигателя, состоит из двух изохор и двух изотерм. Отличительной чертой двигателя Стирлинга является наличие второго (кроме основного - рабочего) вытеснительного поршня. Схема двигателя изображена на рис.59. В отличие от двигателей внутренне-

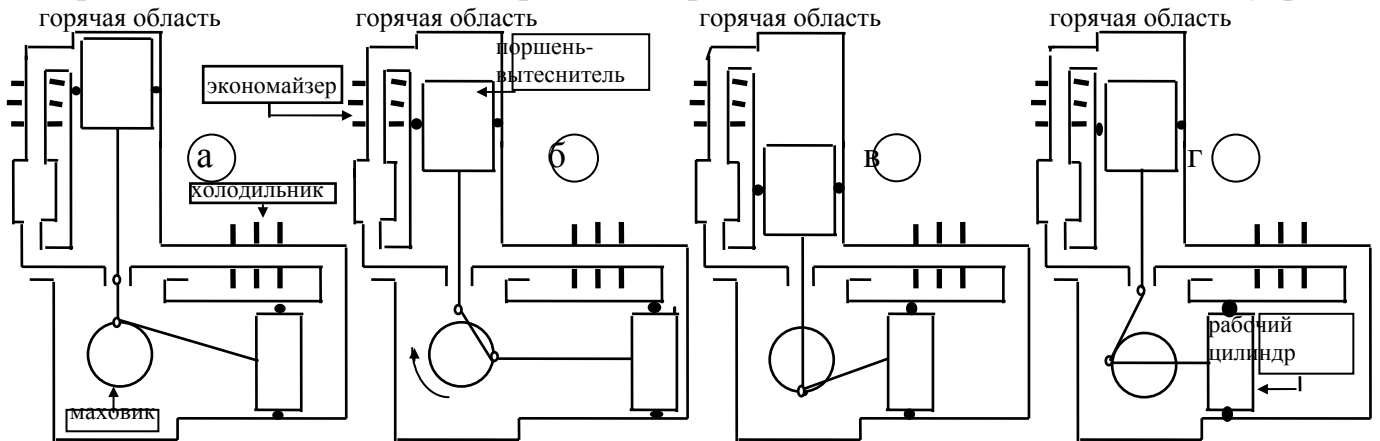


Рис.59. Схема работы двигателя Стирлинга.

него сгорания в двигателе Стирлинга рабочее тело (газ) находится в замкнутом и изолированном объеме. Газ лишь поочередно перемещается из горячей области с температурой T_1 в область холодильника с температурой T_2 . Важным преимуществом двигателя Стирлинга является наличие в нем экономайзера (регенератора), в котором часть тепла после расширения газа и совершения им работы снова возвращается двигателю. Также как в двигателе внутреннего сгорания в работе двигателя Стирлинга можно выделить четыре такта (см. рис.59):

- поршень - вытеснитель находится в крайнем верхнем положении, газ под действием рабочего поршня, движущимся направо, поступает через холодильник в область под поршнем - вытеснителем, приобретая температуру T_2 ;
- рабочий поршень находится в крайнем правом положении, поршень - вытеснитель движется вниз, перегоняя газ через экономайзер в горячую область; при этом газ получает тепло от экономайзера;
- поршень - вытеснитель находится в крайнем нижнем положении, нагретый газ расширяется и заставляет двигаться рабочий поршень налево, совершая полезную работу (рабочий ход);
- рабочий поршень находится в крайнем левом положении, поршень - вытеснитель движется вверх, прогоняя часть горячего газа через экономайзер, который отбирает у газа некоторое количество теплоты.

Двигатель Стирлинга обладает самым высоким КПД (свыше 43%) среди других тепловых двигателей, кроме того он практически бесшумен, т.к. в нем не происходит никаких взрывов. К тому же он является экологически чистым двигателем, потому что рабочее тело не расходуется, теплота же может получаться при оптимальных условиях сжигания топлива или за счет электроэнергии. К недостаткам

этого двигателя относятся сравнительно сложная конструкция и необходимость использования материалов с высокими эксплуатационными качествами.

Лекция 15.

Энтропия и ее свойства.

§ 15-1. Неравенство Клаузиуса.

Итак, мы получили новое и достаточно общее выражение для КПД обратимой тепловой машины (14-10). В то же время начальное определение КПД (14-4) остается в силе, и с его помощью можно оценивать КПД любой (в частности, необратимой) машины. Сравнивая эти два выражения, можно записать (на основании второй теоремы Карно):

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1},$$

или

$$\frac{Q_2}{Q_1} \geq \frac{T_2}{T_1}. \quad (15-1)$$

В свою очередь, из выражения (15-1) следует:

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leq 0. \quad (15-2)$$

Величины Q_1 и Q_2 , входящие в последнее неравенство, характеризуют количества теплоты, которые получает рабочее тело от нагревателя (Q_1) при постоянной температуре T_1 и отдает холодильнику (Q_2) при постоянной температуре T_2 . Если свойства нагревателя и холодильника таковы, что в процессе теплообмена с рабочим телом их температуры меняются, то каждый из двух ранее рассматриваемых квазиравновесных процессов может быть разбит на ряд элементарных процессов, настолько малых, чтобы передачу в ходе каждого из них элементарного количества теплоты dQ_i можно было бы считать происходящим при постоянной температуре T_i . В этом случае в неравенство (15-2) войдет сумма всех элементарных процессов:

$$\sum_{\substack{\text{по} \\ dQ_i > 0}} \frac{dQ_i}{T_i} - \sum_{\substack{\text{по} \\ dQ_k < 0}} \frac{dQ_k}{T_k} \leq 0 \quad (15-2a)$$

Однако в общем случае, когда рабочее тело может обмениваться с различными нагревателями и холодильниками (т.е. с любыми другими телами), это неравенство

удобно формализовать, приписав всем dQ_i алгебраический смысл: элементарная теплота положительна, если она сообщается рабочему телу, и отрицательна, если эту теплоту отбирают от тела. Например, в неравенстве (15-2) величине Q_2 следует приписать отрицательный знак, тогда оно приобретает такой вид:

$$\frac{Q_1}{T_1} - \left(- \frac{Q_2}{T_2} \right) \leq 0,$$

или

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0. \quad (15-3)$$

Аналогично, неравенство (15-2a) становится таким:

$$\sum_{i=1}^N \frac{dQ_i}{T_i} \leq 0. \quad (15-3a)$$

Выражения (15-3) и (15-3a) известны как **неравенства Клаузиуса**. Следует отметить, что эти выражения становятся равенствами, если рассматриваемый цикл является обратимым, но они становятся строгими неравенствами, если хотя бы один из процессов, входящих в состав цикла, необратим.

§ 15-2. Приведенная теплота как функция состояния.

Первый закон термодинамики гласит, что количество теплоты, полученное любой термодинамической системой, идет на приращение ее внутренней энергии и совершение работы против внешних сил. Математическое выражение этого закона (см. выражение (13-4)) использует понятия полного дифференциала и функции состояния. Поскольку величина работы зависит от способа перевода системы из одного состояния в другое, то бесконечно малое приращение работы не является дифференциалом. Поэтому и приращение теплоты тоже не является дифференциалом некоторой первообразной. Однако при выводе уравнения адиабаты можно было заметить, что после деления правой части (13-4) на абсолютную температуру, она представлялась как сумма двух дифференциалов (выражение (13-14)). Отсюда следует, что если обе части (13-4) разделить на абсолютную температуру, то величина $\frac{\dot{d}Q}{T}$ также становится дифференциалом некоторой функции. Эта функ-

ция получила название приведенной теплоты или **энтропии S**, т.е. $dS = \frac{\dot{d}Q}{T}$. Для моля идеального газа

$$dS = C_v d(\ln T) + R d(\ln V),$$

и

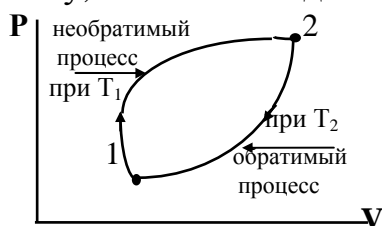
$$S = S_0 + C_v \ln T + R \ln V, \quad (15-4)$$

где S_0 - постоянная интегрирования.

Хотя понятие энтропии остается пока неясно, тем не менее уже можно указать на некоторые свойства энтропии. Величина энтропия S определяется выражением (15-4) лишь для одного моля идеального газа. Очевидно, что для произвольной массы газа выражение для S должно содержать множитель m/μ , где m - масса газа, а μ - его молярный вес. Чтобы убедиться в этом, достаточно написать первый закон термодинамики в таком виде:

$$\frac{m}{\mu} dQ = \frac{m}{\mu} (dU + dA). \quad (15-5)$$

Другими словами, можно сказать, что энтропия обладает свойством аддитивности: энтропия двух молей газа в два раза больше энтропии одного моля. Поэтому, так же как и для потенциальной энергии, «нулевой» уровень энтропии может выбираться произвольным образом; абсолютная же величина энтропии несущественна, важно знать лишь величину ее изменения.



Рассмотрим произвольный цикл, состоящий из двух процессов (см. рис.60), один из которых необратим. Для такого цикла неравенство Клаузиуса имеет вид

Рис.60. Небратимый цикл.

$$\frac{\Delta Q_{1;2}}{T_1} + \frac{\Delta Q_{2;1}}{T_2} < 0. \quad (15-6)$$

Но процесс 2-1 является обратимым процессом, значит для него приведенное количество теплоты равно изменению энтропии ΔS , поэтому неравенство (15-6) можно переписать по-другому :

$$\frac{\Delta Q_{1;2}}{T_1} + (S_1 - S_2) < 0,$$

или
$$S_2 - S_1 > \frac{\Delta Q_{1;2}}{T_1}. \quad (15-7)$$

Если процесс 1-2 происходит изолированно, то $\Delta Q_{1;2} = 0$, и

$$S_2 - S_1 = \Delta S > 0. \quad (15-8)$$

Отсюда следует важный вывод о том, что **в изолированной системе энтропия может только возрастать (или оставаться постоянной, если процесс 1-2 обратим)**.

В качестве примера рассмотрим процесс смешивания двух одинаковых объемов газа, находящихся при одинаковых давлениях и одной и той же температуре.



Рис.61. Схема смешивания

двух объемов газа.

Пусть имеются два одинаковых объема, соединенных закрывающимся краном (см.рис.61). В каждом из них находится масса газа m при давлении p и температуре T . Когда открывается кран, начинается взаимодиффузия обеих частей газа. Обозначим изменение энтропии первой массы газа через $\Delta \hat{S}_1$, тогда:

$$\Delta \hat{S}_1 = \frac{mR}{\mu} \ln \frac{2V}{V} = \frac{m}{\mu} R \ln 2, \quad (15-9)$$

т.к. температура не изменяется; аналогично, для другой массы m

$$\Delta \hat{S}_2 = R \frac{m}{\mu} \ln 2, \quad (15-10)$$

где μ - молярная масса газа. Общее изменение энтропии $\Delta \hat{S}_0 = \Delta \hat{S}_1 + \Delta \hat{S}_2$ равно

$$\Delta \hat{S}_0 = 2m \frac{R}{\mu} \ln 2 > 0. \quad (15-11)$$

На первый взгляд результат кажется странным, т.к. произошло простое объединение двух масс газа, и их энтропия должна равняться сумме энтропий каждой из частей. Однако в действительности произошло изменение состояния газа, хотя его температура, давление, суммарная масса и суммарный объем остались неизменными. Для выяснения, что же изменилось в системе, необходимо проследить за «судьбой» каждой молекулы. Предположим, что мы сумели каждую молекулу в правом объеме пометить красной краской, а в левом - синей. В действительности, конечно, это невозможно: если за одну секунду удастся отмечать сто молекул, то за сутки будет помечено всего 10^7 молекул. За год число помеченных молекул составит примерно $4 \cdot 10^9$. Нетрудно подсчитать, что при такой «скорости»

маркирования на одну грамм-молекулу придется затратить 10^{14} лет, что значительно превышает предполагаемый возраст нашей Галактики. Чтобы разрешить этот парадокс, Максвелл предположил существование некоего мистического всемогущего существа, которое он условно назвал демоном. Такой «демон Максвелла» может выполнить любую задачу, связанную с маркированием молекул, а также с их сортировкой при необходимости. Пусть этому демону удалось выполнить нашу задачу, и все молекулы в левом и правом объемах оказались помеченными. Если кран, соединяющий оба сосуда, остается открытым достаточно долго, то число «синих» и «красных» молекул в каждом из объемов окажется примерно одинаковым. Произойдет перемешивание молекул, которые в первоначальном состоянии были рассортированы по объемам, - в одном только «красные», в другом - только «синие». Если сначала в системе наблюдался некий порядок, то после открывания крана он исчез. Поэтому возрастание энтропии связано со степенью порядка, точнее, наоборот, со степенью беспорядка в системе.

Однако при «неокрашенных» молекулах никакого изменения порядка не должно наблюдаться, т.к. молекулы неразличимы, и замена одних молекул другими не изменяет состояния системы. В этом случае суммарная энтропия находится простым сложением энтропий каждого из объемов, т.е. выполняется правило аддитивности энтропии.

В статистике, которая оперирует случайными величинами, любое хаотическое, т.е. случайно происходящее событие характеризуется **вероятностью**. Можно показать (см. мелкий шрифт в конце лекции), что энтропия пропорциональна вероятности пребывания системы в определенном состоянии. Наиболее вероятным состоянием системы, состоящей из большого числа частиц, будет состояние, когда все частицы равномерно распределены по всему объему системы, т.е. они распределены совершенно хаотически. Поэтому возрастание энтропии означает, что любая система стремится в состояние с наибольшей вероятностью. Другими словами, наиболее вероятным состоянием системы является состояние полного хаоса.

Если применить этот термодинамический вывод к нашей Вселенной, то можно придти к заключению, что не смотря на ее огромные размеры, в ней тоже поздно или рано, но обязательно произойдет выравнивание концентрации материи; температура всех частей Вселенной также выровняется и наступит естественная «тепловая смерть» Вселенной.

В действительности такой вывод является несостоятельным по ряду причин. Так, например, до сих пор никто не доказал, что Вселенную можно рассматривать как замкнутую систему (вывод о возрастании энтропии получен в предположении о замкнутости рассматриваемой системы). Кроме того, из рассмотрения других функций состояния системы с большим количеством частиц следует, что возможны локальные отклонения в распределении плотности (у нас нет возможности провести такой вывод) материи, которые получили название **флуктуаций**. Флуктуации могут существовать достаточно долго, причем их среднее число не меняется с течением времени.

§ 15-3. Энтропия и вероятность.

Для установления связи между энтропией и вероятностью состояния газа необходимо определить последнее понятие, тем более, что в термодинамике обычно пользуются понятием термодинамической вероятности, которое отличается от математического понятия условной вероятности. Разобьем объем, который занимает газ, на отдельные ячейки, линейный размер которой равен диаметру молекулы газа d (предполагается, что рассматривается реальный газ при нормальных условиях). Т.к. объем ячейки $\sim d^3$, то в объеме V содержится N молекул, где $N \approx V/d^3$. Как правило, в реальных условиях только ничтожная часть этого количества ячеек занята молекулами газа, остальные остаются незаполненными. Например, по закону Авогадро, одна грамм-молекула газа при нормальных условиях занимает объем $22,4 \text{ л} \approx 20 \text{ дм}^3$. Размер каждой молекулы оценивается примерно равным $d = 10^{-9} \text{ дм}$, поэтому число ячеек в 20 дм^3 равно $20 / 10^{-27} \approx 2 \cdot 10^{28}$, тогда реальное число молекул составляет $6 \cdot 10^{23}$, т.е. занятой является лишь одна сотысячная всех ячеек. Ясно, что молекулы могут распределяться по ячейкам различными способами. Число таких способов и определяет величину термодинамической вероятности. Пусть, например, одна грамм-молекула газа занимает некоторый объем V_1 . Тогда число ячеек объема равно $N_1 = V/d^3$, и в них требуется разместить N_A (число Авогадро) молекул. Подсчитаем число способов, которыми можно это сделать. Очевидно, одну молекулу можно разместить N_1 способами, вторую (N_1-1) способами и т.д. Общее число способов Γ определится перемножением чисел способов размещения каждой из молекул, т.е.

$$\Gamma = N_1 (N_1-1)(N_1-2)\dots(N_1 - N_A + 1). \quad (15-12)$$

Это выражение можно записать иначе, если правую часть (15-12) умножить и разделить на $(N_1 - N_A)!$:

$$\Gamma = \frac{N_1!}{(N_1 - N_A)!}. \quad (15-13)$$

Таким образом выражение (15-13) определяет число возможных способов размещения N_A молекул в N_1 ячейках.

Рассмотрим теперь изменение энтропии моля идеального газа при изотермическом расширении от объема V_1 до объема V_2 . Из определения энтропии (15-4) следует, что при постоянной температуре изменение энтропии моля идеального газа равно:

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (15-14)$$

Выразим величины V_1 и V_2 через соответствующие значения Γ :

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{N_2 d^3}{N_1 d^3} = \frac{N_2}{N_1}, \quad \Gamma_1 = \frac{N_1!}{(N_1 - N_A)!}, \quad \Gamma_2 = \frac{N_2!}{(N_2 - N_A)!}; \quad \frac{\Gamma_2}{\Gamma_1} = \frac{N_2!(N_1 - N_A)!}{N_1!(N_2 - N_A)!} \quad (15-15)$$

Для упрощения последнего выражения в ряду (15-15) используем приближенную формулу Стирлинга - $n! \approx n^n / e^n$, справедливую для очень больших чисел:

$$\frac{\Gamma_2}{\Gamma_1} = \frac{N_2!(N_1 - N_A)!}{N_1!(N_2 - N_A)!} = \frac{(N_2)^{N_2} (N_1 - N_A)^{N_1 - N_A}}{(N_1)^{N_1} (N_2 - N_A)^{N_2 - N_A}} \times \frac{e^{N_1} e^{(N_2 - N_A)}}{e^{N_2} e^{(N_1 - N_A)}} = \frac{(N_2)^{N_2} (N_1 - N_A)^{N_1 - N_A}}{(N_1)^{N_1} (N_2 - N_A)^{N_2 - N_A}}. \quad (15-16)$$

Как было показано $N_1 \gg N_A$ и $N_2 \gg N_A$, поэтому в разности $N_1 - N_A$ (и $N_2 - N_A$) можно пренебречь вычитаемым, т.е. $N_1 - N_A \approx N_1$ и $N_2 - N_A \approx N_2$. Тогда выражение (15-16) упрощается:

$$\frac{\Gamma_2}{\Gamma_1} \approx \left(\frac{N_2}{N_1} \right)^{N_A} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{N_A}. \quad (15-17)$$

Логарифмируя (15-17), получаем:

$$\frac{1}{N_A} \ln \frac{\Gamma_2}{\Gamma_1} = \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (15-18)$$

откуда изменение энтропии $\Delta S = S_2 - S_1$ равно:

$$S_2 - S_1 = \frac{R}{N_A} \ln \frac{\Gamma_2}{\Gamma_1}. \quad (15-19)$$

Из выражения (15-19) можно сделать вывод, что величина энтропии S определяется как:

$$S = k \ln \Gamma, \quad (15-20)$$

где $k = R/N_A$ - постоянная Больцмана, т.е. энтропия пропорциональна величине термодинамической вероятности. Если молекулы размещаются в строгом порядке и только одним определенным способом, то эта вероятность равна 1, если возможны два способа - то 2 и т.д. Видно, что вероятность увеличивается, по мере увеличения числа способов размещения молекул по ячейкам, т.е. по мере снижения ограничений на способы размещения молекул. Ясно, что наибольшая вероятность соответствует наибольшему числу способов размещения молекул. Это достигается при хаотическом размещении молекул, когда они распределяются примерно равномерно по всему объему, и не существует никаких ограничений в способах размещения. Таким образом возрастание энтропии отражает направление протекания процессов в системе (в сторону большей вероятности). В несколько иной - запретительной - форме на это же указывает второй закон термодинамики (в формулировке Клаузиуса). **Поэтому можно утверждать, что неравенство $\Delta S \geq 0$ является математической записью второго закона термодинамики.**

Лекция 16.

Поверхность жидкости.

§ 16-1. Поверхностное натяжение в жидкостях.

Жидкое состояние вещества обязано своим существованием взаимодействию молекул между собой. Между молекулами действуют как силы притяжения, так и силы отталкивания. Природа этих сил электрическая, но они по разному зависят от расстояния: силы отталкивания оказываются более дальнедействующими. Как известно, жидкость имеет определенные границы, поэтому молекулы, находящиеся в пограничном слое, испытывают несколько другие воздействия по сравнению с молекулами, находящимися в «глубине» жидкости. «Глубинные» молекулы взаимодействуют со всеми окружающими их молекулами так, что равнодействующая всех сил для каждой «глубинной» молекулы оказывается равной нулю, тогда как на молекулы пограничного слоя действуют силы только с одной стороны мысленной сферы, описанной вокруг рассматриваемой молекулы. Появляется равнодействующая всех сил притяжения, направленная внутрь от границы. Наличие же сил отталкивания, которые тоже не компенсируются, приводит к тому, что расстояния между молекулами в пограничном слое несколько увеличиваются по сравнению с молекулами, находящимися внутри жидкости; в свою очередь, это приводит к тому, что энергия взаимодействия между молекулами также увеличивается. Таким образом, молекулы поверхностного слоя обладают добавочной потенциальной энергией $W_{\text{пов}}$, величина которой зависит от площади поверхности, ограничивающей жидкость. Жидкость стремится к тому, чтобы по возможности уменьшить свою потенциальную энергию (это свойство присуще всем системам, обладающими потенциальной энергией), поэтому жидкость стремится приобрести форму шара, при условии, что на нее не действуют никакие внешние силы (например, сила тяжести), т.к. из всех геометрических тел определенного объема (массы) шар обладает наименьшей площадью ограничивающей его поверхностью. Хотя на молекулы пограничного слоя действуют силы, стремящиеся втянуть их вглубь жидкости, наблюдения за поверхностью жидкости показывают, что молекулы этого слоя могут достаточно долго оставаться на месте (вспомните

пятна бензина и масла на поверхности луж). Это означает, что существуют еще какие-то силы, которые уравнивают силы «втягивания». Эти силы назвали силами поверхностного натяжения потому, что они возникают в результате взаимодействия между собой молекул поверхностного слоя (см. рис.62). При малей-

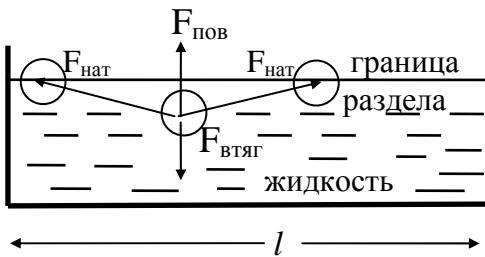


Рис.62. Возникновение сил поверхностного натяжения.

шем смещении какой-нибудь молекулы из поверхностного слоя вглубь жидкости возникает сила $F_{пов}$, направленная вверх, которая компенсирует $F_{втяг}$. В пределе бесконечно малых смещений силы взаимодействия направлены по касательной к поверхности. Величина силы поверхностного натяжения зависит от природы жидкости и от протяженности поверхности, т.е. от ее длины l (см.рис.62).

$$F_{пов} = \alpha l, \quad (16-1)$$

где α - коэффициент поверхностного натяжения, характеризующий свойства жидкости. Из выражения (16-1) следует, что α представляет силу, действующую на единицу длины. Силы поверхностного натяжения стремятся сократить поверхность жидкости. Это приводит к тому, что при искривлении поверхности жидкости

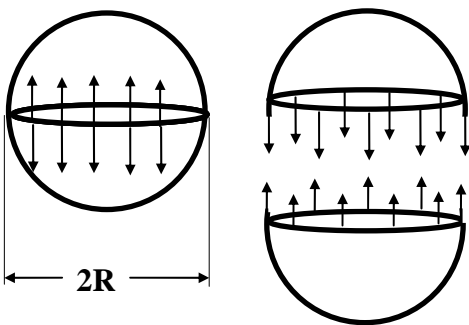


Рис.63. Добавочное давление под изогнутой поверхностью.

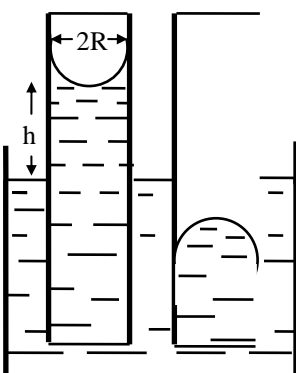
в ней возникает добавочное давление Δp , величина которого легко вычисляется. Для этого мысленно разрежем сферическую каплю жидкости по диаметру (рис.63). Силы поверхностного натяжения действуют по касательной так (см. рис.), что на верхнюю полусферу действует результирующая сила, направленная вниз, а на нижнюю - направленная вверх. Величина этих сил одинакова и равна:

$$F_{доб} = 2\pi R\alpha, \quad (16-2)$$

где R - радиус капли, а $2\pi R$ - длина окружности, перпендикулярно которой действуют силы поверхностного натяжения (α на единицу длины). Каждая из этих двух сил действует на площадь $S = \pi R^2$, поэтому величина добавочного давления Δp равна:

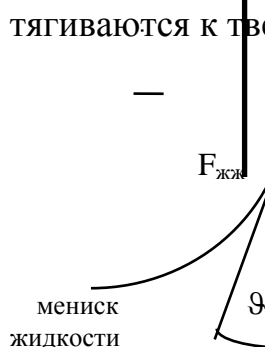
$$\Delta p = \frac{F_{доб}}{S} = \frac{2\pi R\alpha}{\pi R^2} = \frac{2\alpha}{R}. \quad (16-3)..$$

Это добавочное давление проявляется в так называемых капиллярных явлениях, когда уровень жидкости в очень узких трубках (капиллярах) поднимается (или опускается) относительно уровня жидкости в широкой части сосуда (см.рис.64).



Как видно из рис., поведение жидкости в капилляре определяется формой мениска: при вогнутом мениске добавочное давление направлено вверх, и жидкость поднимается, а при выпуклом мениске добавочное давление направлено вниз, и жидкость опускается. Направление выпуклости мениска зависит от сравнительной силы взаимодействия между молекулами жидкости и жидкости и твердого тела, ограничивающего жидкость. Если взаимодействие жидкость - жидкость меньше, чем взаимодействие

Рис.64. Капиллярные явления.



жидкость - твердое тело, то равнодействующая двух сил (см. рис.65) $F_{рез}$ направлена в сторону твердого тела. Молекулы жидкости, находящиеся вблизи границы раздела, сильнее при-

тягиваются к твердому телу. В состоянии равновесия граница раздела располагается так, чтобы быть перпендикулярной результирующей силе. Жидкость как бы стремится подняться по поверхности твердого тела. В этом случае говорят, что наблюдается явление смачивания. Смачивание может полным и не полным. Степень смачивания определяется **краевым углом φ** (см. рис.). Этот угол определяется как угол между касательной к поверхности жидкости и поверхностью твердого тела.

Рис.65. Явление смачивания.

При полном смачивании краевой угол стремится к нулю. Если же взаимодействие жидкость-твердое тело меньше, чем жидкость - жидкость, то результирующая сила направлена вовнутрь жидкости (см. рис.66), которая стремится образовать выпуклую поверхность.

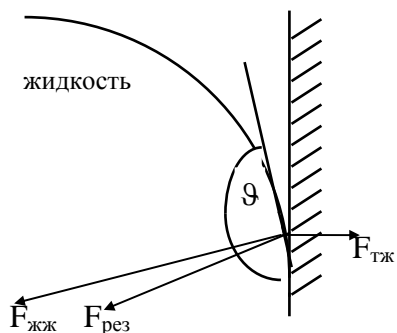


Рис.66. Форма мениска при несмачивании.

Молекулы, находящиеся вблизи границы раздела, как бы стремятся отойти от нее, - наблюдается явление несмачивания. Краевой угол в этом случае становится тупым. При полном несмачивании он равен π . При полном смачивании поверхность мениска становится полусферой (рис.64). Сила добавочного давления $F_{доб}$ направлена вверх. Добавочное давление Δp уравнивается гидростатическим давлением столба жидкости $\Delta p = \rho_{ж}gh$.

Из выражения (16-3) следует, что высота подъема жидкости в капилляре равна

$$h = \frac{2\alpha}{\rho_{ж}gR} \quad (16-4)$$

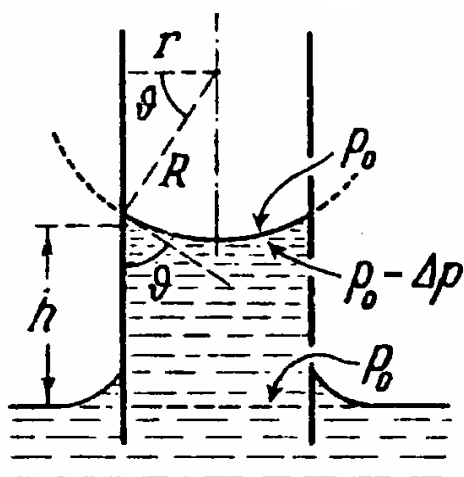


Рис.67. Подъем жидкости при неполном смачивании.

При промежуточных значениях краевого угла φ смачивание будет неполным. В этом случае радиус мениска R (см рис.67.) связан с радиусом капилляра r :

$$R = \frac{r}{\cos \varphi} \quad (16-5)$$

Давление с выпуклой стороны мениска меньше, чем с вогнутой стороны на величину Δp , где

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{R} = \frac{2\sigma \cos \varphi}{r} \quad (16-6)$$

поэтому высота подъема h жидкости в капилляре несколько меньше:

$$h = \frac{2\sigma \cos \varphi}{\rho_{ж}gr} \quad (16-7)$$

При значениях краевого угла более 90° значения косинуса становятся отрицательными, что приводит к отрицательным значениям высоты подъема.