

Молекулярная физика и термодинамика. Часть 3.



*«Закон термодинамики рынка : "Если где-то
утекает тепло, то кто-то греет на этом руки" »*

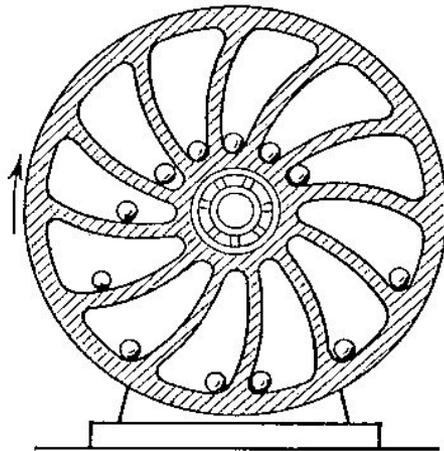


Основы термодинамики

Раздел физики, название которого происходит от греческих слов "терме" - "теплота" и "динамис" - "сила". Изучает он превращение теплоты, работы и других видов энергии, сопровождающих физико-химические процессы.

Термодинамика как самостоятельная дисциплина сформировалась в конце XIX в.

В основе классической термодинамики лежат несколько положений, выведенных из опыта. Они сформулированы в виде **начал термодинамики**, а из них математическим и логическим путем выводятся частные закономерности, позволяющие предсказать вероятное (термодинамические) свойства веществ.



Основная цель науки, и в том числе, конечно, физики, состоит в поисках правил, закономерностей, общих законов, которым подчиняется природа.

Законы термодинамики относятся к числу **наиболее общих законов** природы. Таких законов немного. Их можно пересчитать по пальцам одной руки.

Научный поиск начинается с **наблюдения или эксперимента**. Поэтому мы говорим, что все наши знания носят эмпирический (опытный) характер.

За наблюдениями следует **поиск обобщений**. Путем настойчивого труда, размышлений, вычислений и озарения находят общие законы природы.

После этого следует третий этап: строгий логический вывод из этих общих законов **следствий и частных законов**, которые могут быть проверены на опыте. Разумеется, мечтой науки является сведение законов к минимальному числу постулатов. Физики неустанно ищут такие возможности, стараются в нескольких строках элегантно выразить всю сумму наших знаний о природе.

Что же это за **законы термодинамики**? Краткое определение, как правило, страдает неточностью. Но, пожалуй, ближе всего к сути дела мы окажемся, если скажем, что термодинамика есть учение о правилах, согласно которым тела обмениваются энергией.

Однако сведения о **общих законах** (или, как их иногда называют, **началах**) термодинамики позволяют уже строго логическим (математическим) путем найти связи между тепловыми и механическими свойствами тел, разрешают установить ряд важнейших закономерностей, касающихся изменения состояния тел. Так что, пожалуй, наиболее точным определением этой интересующей нас главы физики будет тривиальная фраза: **термодинамика - это совокупность знаний, которые следуют из первого и второго начал термодинамики.**



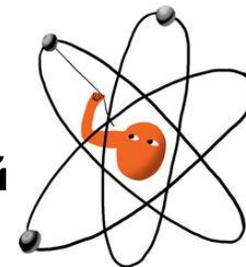


Энергия положения - потенциальная

Если вы поднимете книгу вверх, она сможет затем совершать работу уже в силу своего нового положения в гравитационном поле Земли. Чтобы убедиться в этом, отпустите книгу — и она упадет. Падая, книга разгонится до определенной скорости и, следовательно, приобретет некоторую кинетическую энергию. Упав на пол или на стол, она окажет силовое воздействие на поверхность и едва заметно деформирует ее, одновременно слегка деформировавшись и сама.

То есть, находясь на изначальной высоте, книга уже обладала определенным запасом энергии — мы называем ее **потенциальной энергией**. Будучи поднятой на определенную высоту, книга не совершает никакой работы, однако имеет возможность ее совершить — если книгу уронят. Если быть точным, энергию книги надо назвать **потенциальной энергией гравитационного поля**, поскольку книга обладает этой энергией благодаря тому, что она находится в гравитационном поле.





Точно так же электрически заряженная частица, помещенная в электрическое поле, обладает **электрической потенциальной энергией**.

Мы видим это в атоме: энергия электрона зависит от удаленности его орбиты от положительно заряженного ядра.

Электрическая потенциальная энергия особого рода участвует в химических взаимодействиях между атомами. Электроны в каждом атоме обладают определенной электрической потенциальной энергией, зависящей от их места в атоме. После объединения атомов в молекулы эти же электроны будут обладать уже другой энергией, обусловленной их новым положением.

Имеется **множество видов** потенциальной энергии, связанных с магнитными и электрическими полями, с различными свойствами веществ и т. д. Потенциальная энергия присутствует в любой системе, где может быть совершена работа, которая до сих пор не совершена.



Энергия движения - кинетическая

Движущееся тело способно оказывать силовое воздействие на другие тела на отрезке своего пути, и вы такие явления, бесспорно, наблюдали. Представьте себе стрелу, летящую к мишени. Врезаясь в мишень, стрела оказывает силовое воздействие на ее волокна и раздвигает их. Следовательно, движущееся тело способно совершить работу, и значит, по определению, оно обладает энергией. Энергия движения такого рода называется кинетической энергией (от греческого *kinezis* — «движение»).

Согласно механической теории теплоты, **теплота** — это проявление движения молекул вещества, и значит, ее можно считать особым видом кинетической энергии.





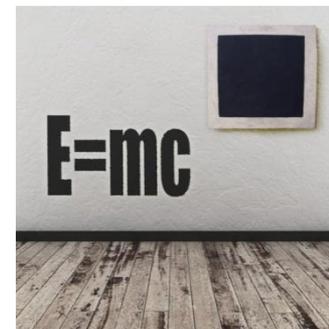
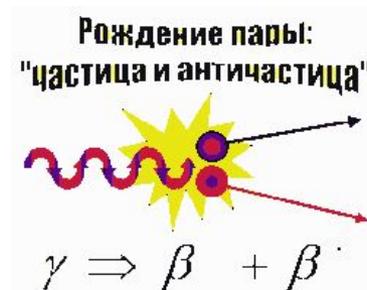
Энергия массы

В рамках теории относительности Эйнштейн открыл совершенно неожиданную для всех форму энергии. Оказывается, масса может преобразовываться в энергию, и это получило отражение в формуле

$$E = mc^2$$

где c — скорость света в вакууме .

Из этой формулы следует, что мизерная масса может быть преобразована в колоссальную энергию — и это действительно происходит при ядерном распаде урана в атомных реакторах. Из этой же формулы следует, что для искусственного получения даже самых малых масс материи требуются колоссальные затраты энергии. И действительно, на современных ускорителях элементарных частиц протоны разгоняются почти до скорости света, и лишь тогда в результате обстрела ими мишени часть кинетической энергии протонов преобразуется в новые элементарные частицы.



Первое начало термодинамики

Первое начало термодинамики было записано в краткой и выразительной форме еще тогда, когда физики предпочитали не говорить о молекулах. Такого типа формулировки (которые не требуют от нас "залезать" вовнутрь тела) носят название феноменологических, т. е., в точном переводе, "относящихся к явлению". Первое начало термодинамики является некоторым уточнением и расширением **закона сохранения энергии.**

Опыт показывает, что в природе нет таких явлений, в которых механическое движение не сопровождалось бы нагреванием или охлаждением окружающих тел. Когда тело благодаря трению остановилось, его кинетическая энергия на первый взгляд пропала. Однако это лишь на первый взгляд. На самом же деле можно доказать, что **сохранение имеет место с абсолютной точностью:** механическая энергия тела ушла на нагрев среды. Но что это значит на языке молекул? А вот что: кинетическая энергия тела перешла в кинетическую энергию молекул среды.

Тепло и работа являются двумя различными формами, в которых энергия может передаваться от одного тела к другому. Передача тепла происходит беспорядочными ударами молекул. Передача механической энергии состоит в том, что молекулы одного тела стройно, двигаясь "шеренгами", передают свою энергию другому телу.



Ну хорошо, а что происходит в том случае, если мы в ступке толчем лед? Термометр все время показывает нуль. Казалось бы, механическая энергия исчезла. Куда же она делась в этом случае? И здесь ответ нам ясен: лед превратился в воду. Значит, механическая энергия пошла на разрыв связей между молекулами, изменилась внутренняя энергия молекул. Каждый раз, когда мы замечаем, что механическая энергия тел исчезла, то без труда обнаруживаем, что это нам только кажется, а на самом деле механическая энергия перешла во внутреннюю энергию тел.

В замкнутой системе одни тела могут терять, а другие – приобретать энергию. **Но сумма внутренней энергии всех тел, сложенная с механической энергией всех тел, остается постоянной для данной системы.**

Существует несколько эквивалентных формулировок **первого начала термодинамики**:

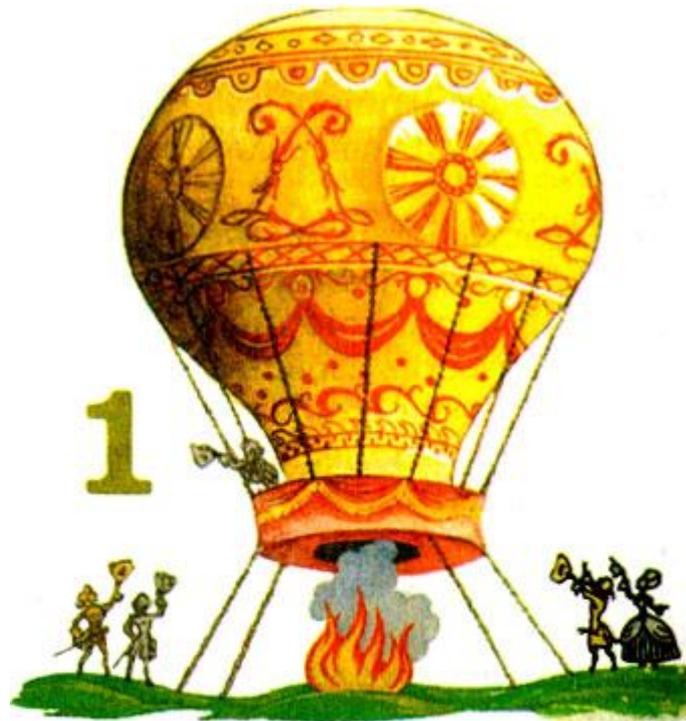
- В любой изолированной системе запас энергии остаётся постоянным.
- Количество теплоты, полученное системой, идёт на изменение её внутренней энергии и совершение **работы против внешних сил**.

$$Q = \Delta U + A$$

- Изменение внутренней энергии системы при переходе её из одного состояния в другое равно сумме **работы внешних сил** и количества теплоты, переданного системе, то есть, оно зависит только от начального и конечного состояния системы и не зависит от способа, которым осуществляется этот переход. В циклическом процессе внутренняя энергия не изменяется.

$$\Delta U = Q - A$$

- Невозможно создать вечный двигатель первого рода.



$$Q = \Delta U + A$$

В соответствии с первым началом термодинамики воздушный шар, поглотивший тепло, нагрелся и поднялся вверх вместе с пассажирами, т.е. совершил работу

Второе начало термодинамики

Давно было замечено: «тепла вокруг нас не занимать стать».

Можно поставить вопрос так: как превратить тепловую энергию, т. е. кинетическую энергию движения молекул, в работу.

Увы, вся эта энергия движения молекул совершенно бесполезна: она не может быть превращена в работу. Такую энергию никак нельзя причислить к нашим энергетическим запасам.

Почему?

Это непростой вопрос. Для ответа на него рассмотрим природные процессы с точки зрения их **направления**.

Отклоненный от положения равновесия маятник рано или поздно остановится; запущенное от руки колесо перевернутого велосипеда сделает много оборотов, но в конце концов тоже прекратит движение.

Нет исключения из важного закона: все окружающие нас тела, движущиеся самопроизвольно, в конце концов остановятся. Энергия их движения перейдет в тепловую.

Но и тепловая энергия может передаваться. Если имеются два тела - нагретое и холодное, то тепло будет передаваться от первого ко второму до тех пор, пока температуры не уравниваются. Тогда теплопередача прекратится, состояния тел перестанут изменяться.

Установится **тепловое равновесие**.

Что же такое тепловое равновесие почему и как оно устанавливается?
Чтобы ответить на этот вопрос, нужно вспомнить основные положения **теории вероятности** .

Обыденные, часто встречающиеся случаи происходят на каждом шагу, они вероятны. Напротив, невероятными случаями считают события, которые произошли благодаря редкому стечению обстоятельств. Невероятное событие не требует проявления каких бы то ни было сверхъестественных сил. В нем нет ничего невозможного, ничего противоречащего законам природы. И все же во многих случаях мы совершенно убеждены в том, что **невероятное практически тождественно невозможному**.

Размышляя над тем, какие же условия нужны, чтобы событие было вероятным, мы приходим к следующему выводу: вероятность события зависит от **числа способов**, которыми оно может быть осуществлено. Чем больше число способов, тем чаще будет происходить такое событие.

Точнее, вероятность есть отношение числа способов осуществления данного события к числу способов осуществления всех возможных событий.

Если насыпать в миску черные и белые зернышки и перемешать их лопаткой, то очень скоро зерна распределятся равномерно по всему ящичку. Зачерпнув наудачу горсть зерен, мы найдем в ней примерно одинаковое число белых и черных зернышек. Сколько бы мы ни перемешивали их, результат будет все время тем же - равномерность сохранится. Но почему не происходит разделения зерен? Почему долгим перемешиванием не удастся загнать черные зерна кверху, а белые книзу? И здесь все дело в вероятности. Такое состояние, при котором зерна распределены беспорядочно, т. е. черные и белые равномерно перемешаны, может быть осуществлено огромным множеством способов и, следовательно, обладает самой большой вероятностью. Напротив, такое состояние, при котором все белые зерна наверху, а черные внизу, единственно. Поэтому вероятность его осуществления ничтожно мала.



От зернышек в чашке мы легко перейдем к молекулам, из которых построены тела. Поведение молекул подчиняется случаю. Это особенно ярко видно на примере газов. Как мы знаем, молекулы газа беспорядочно сталкиваются, движутся во всех возможных направлениях то с одной, то с другой скоростью. Это вечное тепловое движение непрерывно перетасовывает молекулы, перемешивает их так, как это делает лопатка с зернышками в миске.

Комната, в которой мы находимся, заполнена воздухом. Почему в какой-либо момент не может случиться так, что молекулы из нижней половины комнаты перейдут в верхнюю половину - под потолок? Такой процесс не невозможен - он очень невероятен. Но что значит очень невероятен? Если бы такое явление было даже в миллиард раз менее вероятно, чем беспорядочное распределение молекул, то все-таки кто-нибудь смог бы его дожидаться. Может быть, мы иждеждемся такого явления?

Расчет показывает, что такое событие встречается для сосуда объемом 1 см^3 одно на $10^{3000\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000}$ раз.

Число, которое написано, невообразимо огромно; если его поделить на число секунд с возникновения нашего мира, то оно все равно останется невообразимо огромным. Это явление хоть и возможно, но никто никогда его не видел и не увидит! Поэтому вряд ли стоит делать различие между словами "крайне невероятное" и "невозможное".

Какое же будет состояние молекул газа? Наиболее вероятное. А наиболее вероятным будет состояние, осуществимое наибольшим числом способов, т. е. беспорядочное распределение молекул, при котором имеется примерно одинаковое число молекул, движущихся вправо и влево, вверх и вниз, при котором в каждом объеме находится одинаковое число молекул, одинаковая доля быстрых и медленных молекул в верхней и нижней частях сосуда.

Любое отклонение от такого беспорядка, т. е. от равномерного и беспорядочного перемешивания молекул по местам и по скоростям, встечается тем реже, чем больше это отклонение.

Почему механическое движение переходит в тепловое? Да потому, что механическое движение упорядочено, а тепловое беспорядочно. Переход от порядка к беспорядку весьма вероятен – поэтому в подавляющем большинстве случаев и наблюдается.

Величину, характеризующую степень беспорядка, физики назвали **энтропией**.

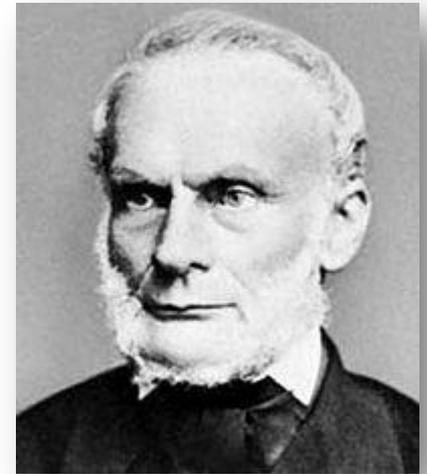
Энтро́пия (от др.-греч. ἔντροπία — поворот, превращение) — в естественных науках мера беспорядка системы, состоящей из многих элементов.

Итак, второе начало термодинамики можно сформулировать так:

- **Энтропия изолированной системы не может уменьшаться.**
- **Невозможно создать вечный двигатель первого рода.**

Понятие энтропии впервые было введено Клаузиусом в термодинамике в 1865 году для определения меры необратимого рассеивания энергии.

Рудольф Юлиус Эммануэль Клаузиус (1822- 1888) — немецкий физик, механик и математик. Славу Клаузиусу создали его работы по теоретической термодинамике, до него бывшей в младенческом периоде развития.



С точки зрения статистической физики второе начало термодинамики имеет статистический характер: оно справедливо для наиболее вероятного поведения системы. Существование **флуктуаций** препятствует точному его выполнению, однако вероятность сколь-нибудь значительного нарушения крайне мала.

Флуктуации

Итак, самопроизвольные процессы ведут систему к наиболее вероятному состоянию - к возрастанию энтропии. После того как энтропия системы стала максимальной, наступает равновесие.

Но это вовсе не означает, что молекулы приходят в состояние покоя. Внутри системы идет интенсивная жизнь. Поэтому, строго говоря, любое физическое тело каждое мгновение "перестает быть самим собой", взаимное расположение молекул в каждое последующее мгновение не такое, как в предыдущее. Таким образом, значения всех физических величин сохраняются "в среднем", они не строго равны своим наиболее вероятным значениям, а колеблются около них. Отклонение от равновесных наиболее вероятных значений называется **флуктуацией** (от лат. *fluctuatio* — колебание). Величины разных флуктуации крайне незначительны. Чем больше величина флуктуации, тем она менее вероятна.



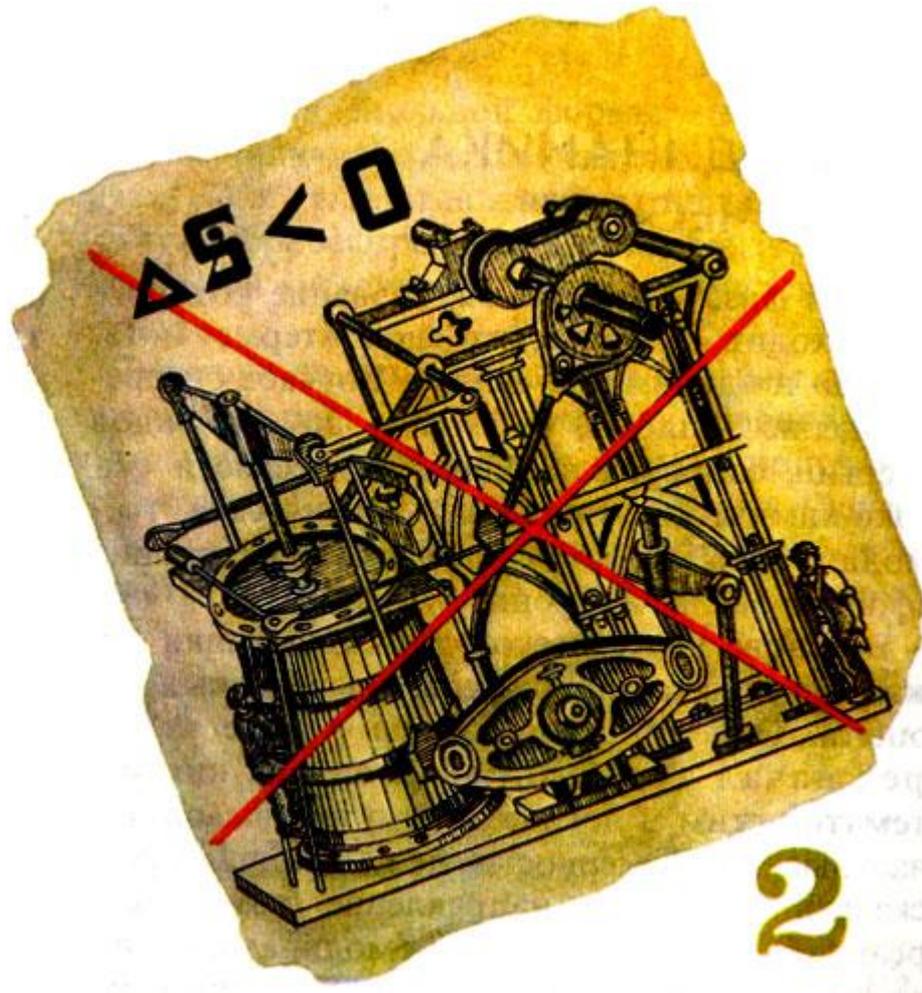
Среднее значение относительной флуктуации, т. е. доли интересующей нас физической величины, на которую эта величина может измениться благодаря тепловым хаотическим движениям молекул, может быть примерно представлено выражением

$$\sim \frac{1}{\sqrt{N}}$$

где N - число молекул изучаемого тела или его участка.

Таким образом, флуктуации заметны для систем, состоящих из небольшого числа молекул, и совсем незаметны для больших тел содержащих миллиарды миллиардов молекул.

Например, в одном кубическом сантиметре ($N=10^{20}$) газа плотность, давление, температура, а также любые другие свойства могут меняться примерно в пределах $10^{-8}\%$. Такие флуктуации слишком малы, чтобы можно было обнаружить их опытом. Однако совсем иначе обстоит дело в объеме кубического микрометра. Здесь $N=10^7$ и флуктуации будут достигать измеримых величин порядка уже сотых долей процента. Это проявляется, например, в броуновском движении частиц.



Согласно второму началу термодинамики невозможно создать вечный двигатель второго рода

Вéчный двíгатель (лат. Perpetuum Mobile) — воображаемое устройство, позволяющее получать полезную работу бóльшую, чем количество сообщённой ему энергии.

Современная классификация вечных двигателей

- **Вечный двигатель первого рода** — устройство, способное бесконечно совершать работу без затрат топлива или других энергетических ресурсов.

Невозможность осуществления вечного двигателя первого рода постулируется в термодинамике как первое начало термодинамики.

- **Вечный двигатель второго рода** — машина, которая, будучи пущена в ход, превращала бы в работу всё тепло, извлекаемое из окружающих тел.

Невозможность осуществления вечного двигателя второго рода постулируется в термодинамике в качестве одной из эквивалентных формулировок второго начала термодинамики.

В 1775 году Парижская академия наук приняла решение не рассматривать заявки на патентование вечного двигателя из-за очевидной невозможности их создания. Патентное ведомство США не выдаёт патенты на perpetuum mobile уже более ста лет.

Идея изобретателя: Колесо с перекатывающимися в нем тяжелыми шариками. При любом положении колеса грузы на правой его стороне будут находиться дальше от центра, чем грузы на левой половине.

Поэтому правая половина должна всегда перетягивать левую и заставлять колесо вращаться. Значит, колесо должно вращаться вечно.

Почему двигатель не работает:

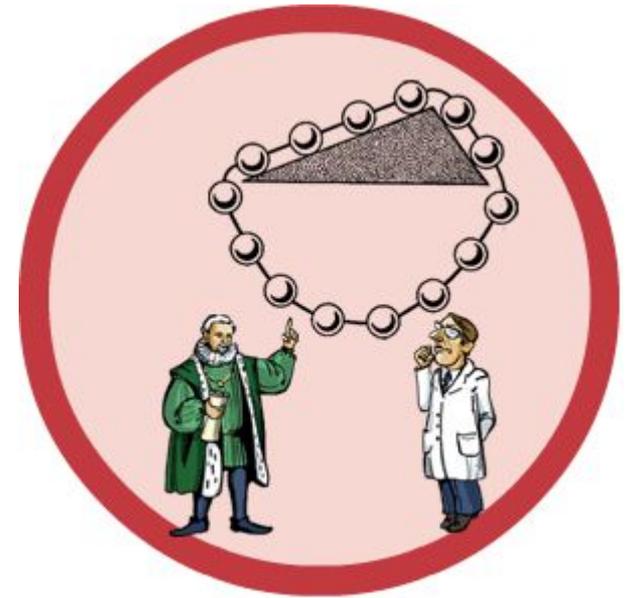
Хотя грузы на правой стороне всегда дальше от центра, чем грузы на левой стороне, число этих грузов меньше ровно настолько, чтобы сумма сил тяжести грузов, умноженных на проекцию радиусов, перпендикулярную к направлению силы тяжести, справа и слева были равны



Идея изобретателя: Через трехгранную призму перекинута цепь из 14 одинаковых шаров. Слева четыре шара, справа — два. Остальные восемь шаров уравнивают друг друга. Следовательно, цепь придет в вечное движение против часовой стрелки.

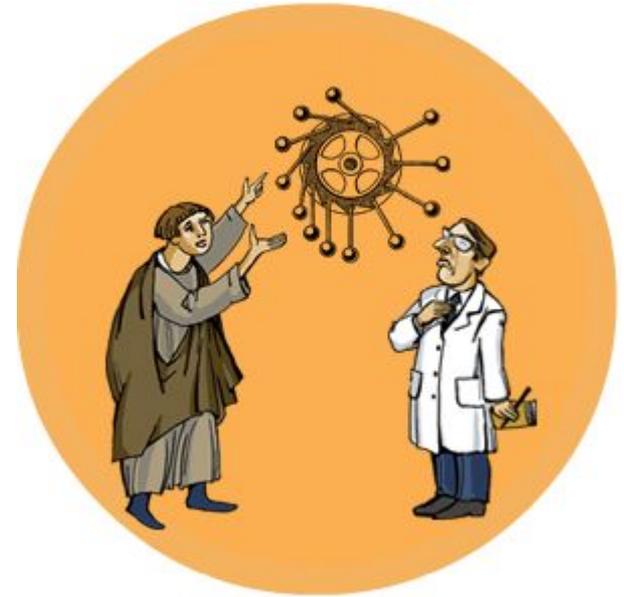
Почему двигатель не работает: Грузы приводит в движение только составляющая силы тяжести, параллельная наклонной поверхности. На более длинной поверхности больше грузов, но и угол наклона поверхности пропорционально меньше. Поэтому сила тяжести грузов справа, умноженная на синус угла, равна силе тяжести грузов слева, умноженной на синус другого угла.

Еще в начале XVII века замечательный нидерландский физик и инженер Симон Стевин (1548–1620), видимо первым в истории, показал, что такой двигатель не будет работать.



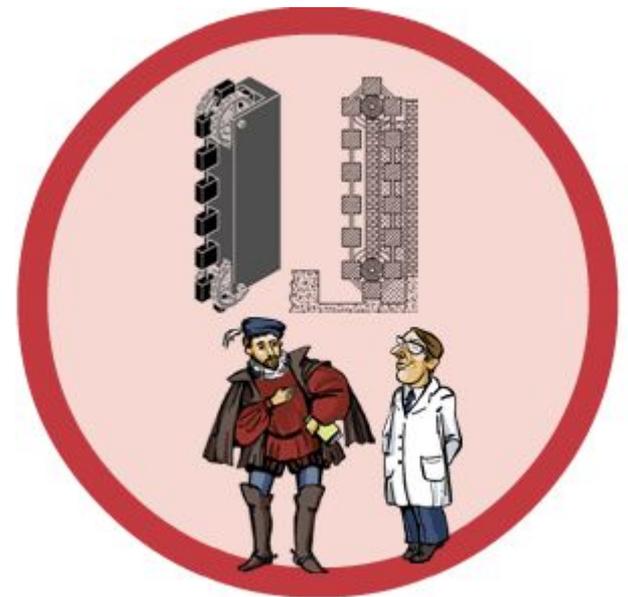
Идея изобретателя: Идея основана на применении колеса с неравновесными грузами. К краям колеса прикреплены откидные палочки с грузами на концах. При всяком положении колеса грузы на правой стороне будут откинuty дальше от центра, нежели на левой; эта половина, следовательно, должна перетягивать левую и тем самым заставляя колесо вращаться. Значит, колесо будет вращаться вечно, по крайней мере, до тех пор, пока не перетрется ось.

Почему двигатель не работает: Грузы на правой стороне всегда дальше от центра, однако неизбежно такое положение колеса, при котором число этих грузов меньше, чем на левой. Тогда система уравнивается — следовательно, колесо не будет вращаться, а, сделав несколько качаний, остановится.



Идея изобретателя: Высокая башня наполнена водой. Через шкивы, установленные вверху и внизу башни, перекинут канат с 14 полыми кубическими ящиками со стороной 1 метр. Ящики, находящиеся в воде, под действием силы Архимеда, направленной вверх, должны последовательно всплывать на поверхность жидкости, увлекая за собой всю цепь, а находящиеся слева ящики спускаются вниз под действием силы тяжести. Таким образом ящики попадают попеременно из воздуха в жидкость и наоборот.

Почему двигатель не работает: Ящики, входящие в жидкость, встречают весьма сильное противодействие со стороны жидкости, причем работа на проталкивание их в жидкость не меньше работы, совершаемой силой Архимеда при всплывании ящиков на поверхность.



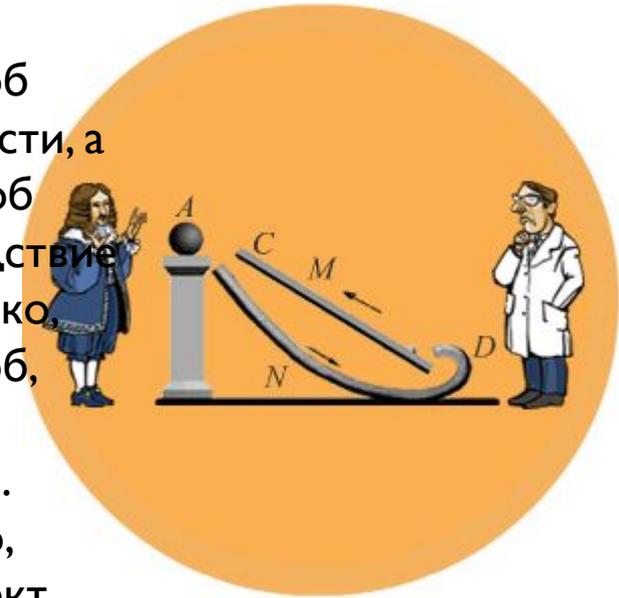
Идея изобретателя: Жидкость, налитая в нижний сосуд, поднимается фитилями в верхний сосуд, имеющий желоб для стока жидкости. По стоку жидкость падает на лопатки колеса, приводя его во вращение. Далее стекшее вниз масло снова поднимается по фитилям до верхнего сосуда. Таким образом, струя масла, стекающая по желобу на колесо, ни на секунду не прерывается, и колесо вечно должно находиться в движении.

Почему двигатель не работает: С верхней, загнутой части фитиля жидкость стекать вниз не будет. Капиллярное притяжение, преодолев силу тяжести, подняло жидкость вверх по фитилю — но ведь та же причина удерживает жидкость в порах намочшего фитиля, не давая ей капать с него.



Идея изобретателя: Сильный магнит помещается на подставке. К ней прислонены два наклонных желоба, один под другим, причем верхний желоб имеет небольшое отверстие в своей верхней части, а нижний на конце изогнут. Если на верхний желоб положить небольшой железный шарик, то вследствие притяжения магнитом он покатится вверх, однако, дойдя до отверстия, провалится в нижний желоб, скатится по нему, поднимется по конечному закруглению и вновь попадет на верхний желоб. Таким образом, шарик будет бегать непрерывно, осуществляя тем самым вечное движение. Проект этого магнитного *perpetuum mobile* описал в XVII веке английский епископ Джон Вилкенс.

Почему двигатель не работает: Устройство работало бы, если бы магнит действовал на металлический шарик только во время его подъема на подставку по верхнему желобу. Но вниз шарик скатывается замедленно под действием двух сил: тяжести и магнитного притяжения. Поэтому к концу спуска он не приобретет скорость, необходимую для поднятия по закруглению нижнего желоба и начала нового цикла.



Идея изобретателя: Вечное движение Луны вокруг Земли и планет вокруг Солнца.

Почему двигатель не работает: Здесь налицо смешение понятий: «вечный двигатель» и «вечное движение». Полная (потенциальная и кинетическая) энергия Солнечной системы есть величина постоянная, и если мы захотим за ее счет совершить работу (что, в принципе, не исключено), то эта энергия будет уменьшаться. Но вот «бесплатной» работы мы всё равно не получим.



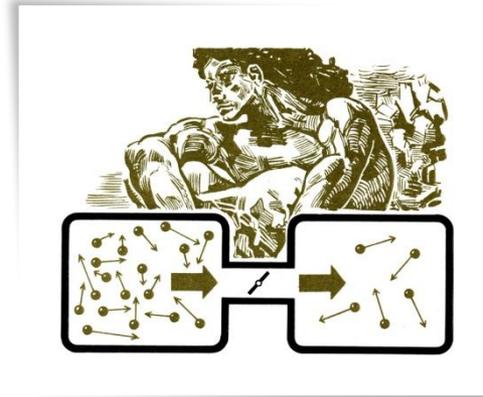
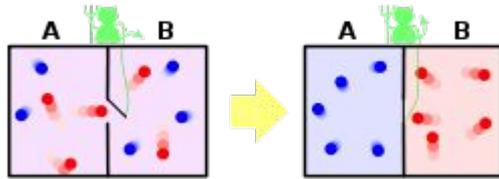
Идея изобретателя: Некоторые изобретатели вечных двигателей были просто жуликами, ловко надувавшими легковерную публику. Одним из наиболее выдающихся «изобретателей» был некий доктор Орфиреус (настоящая фамилия — Бесслер). Основным элементом его двигателя было большое колесо, которое будто бы не только вращалось само собой, но и поднимало при этом тяжелый груз на значительную высоту.

Почему двигатель не работает: «Вечный двигатель» оказался далеко не вечным — его приводили в действие брат Орфиреуса и служанка, дергая за искусно спрятанный шнурок.



Демон Максвелла

Демон Максвелла — мысленный эксперимент 1867 года, а также его главный персонаж — воображаемое разумное существо микроскопического размера, придуманное британским физиком Джеймсом Клерком Максвеллом с целью проиллюстрировать кажущийся парадокс Второго начала термодинамики.



Мысленный эксперимент состоит в следующем: предположим, сосуд с газом разделён непроницаемой перегородкой на две части: правую и левую. В перегородке есть отверстие с устройством (так называемый демон Максвелла), которое позволяет пролетать быстрым (горячим) молекулам газа только из левой части сосуда в правую, а медленным (холодным) молекулам — только из правой части сосуда в левую. Тогда через большой промежуток времени «горячие» (быстрые) молекулы окажутся в правом сосуде, а «холодные» останутся в левом.

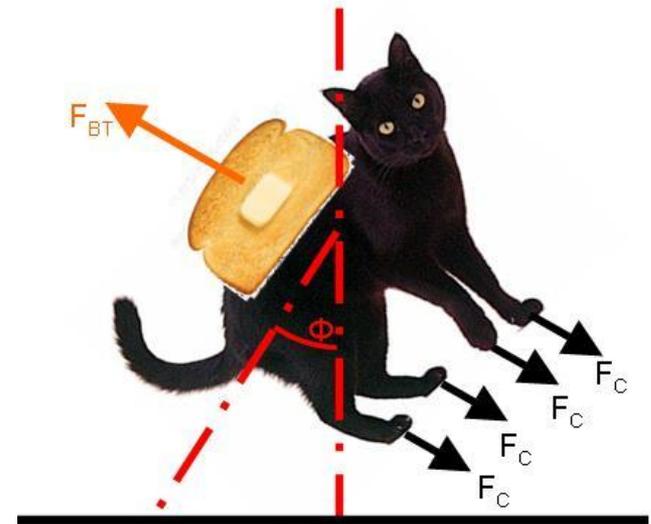
Таким образом, получается, что демон Максвелла позволяет нагреть правую часть сосуда и охладить левую без дополнительного подвода энергии к системе. Энтропия для системы, состоящей из правой и левой части сосуда, в начальном состоянии больше, чем в конечном, что противоречит термодинамическому принципу неубывания энтропии в замкнутых системах.

Парадокс разрешается, если рассмотреть замкнутую систему, включающую в себя демона Максвелла и сосуд. Для функционирования демона Максвелла необходима передача ему энергии от стороннего источника. За счёт этой энергии и производится разделение горячих и холодных молекул в сосуде, то есть переход в состояние с меньшей энтропией.



И первое, и второе начала термодинамики были введены как постулаты после многократного экспериментального подтверждения невозможности создания вечных двигателей. Из этих начал выросли многие физические теории, проверенные множеством экспериментов и наблюдений, и у учёных не остаётся никаких сомнений в том, что данные постулаты верны, и создание вечного двигателя невозможно.

Однако **котобутербродный генератор** элегантно обходит первый закон термодинамики. Дело в том, что в его состав входят кот и бутерброд, которые создают т. н. пару сил и вращательный момент. Применённые вместе, сила лапного котоповорачивания и бутербродообращательная маслосемлестремительная сила не дают коту остановиться и поддерживают его в движении бесконечно долго.



Спасибо за
внимание!

