

ОСОБЛИВОСТІ ВИКЛАДАННЯ ТЕМИ «ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ»

В статті аналізується традиційна методика викладання теми «другий закон термодинаміки» та пропонується авторський підхід до вивчення цієї теми.

Ключові слова; другий закон термодинаміки, статистична фізика.

Як відомо, другий закон термодинаміки спочатку був сформульований у вигляді декількох еквівалентних за змістом постулатів, які є узагальненням великої кількості дослідних фактів. Найбільш повно зміст другого закону термодинаміки відображають постулати Клаузіуса і Томсона. Аналітичний вираз другого закону термодинаміки слідує із аналізу циклічних процесів та теореми Карно про незалежність коефіцієнта корисної дії циклу Карно від роду робочого тіла та про більшу ефективність оборотного циклу ніж необоротного, що здійснюються в однаковому температурному інтервалі.

Із теорем Карно слідує, що в оборотному циклі Карно сума зведених теплот дорівнює нулю: $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$. Розглянемо довільний оборотний цикл і

перетнемо цей цикл великою кількістю ізотерм і адіабат, тобто даний цикл включатиме множину малих циклів Карно (рис. 1). Нехай всі елементарні цикли виконуються в одному й тому ж напрямі, наприклад, як і основний цикл - за стрілкою годинника. Усі ці цикли оборотні і можна просумувати зведені теплоти: $\sum \frac{\Delta Q}{T} = 0$. Неважко побачити, що в цьому виразі не повинно

бути членів, що належать до тих відрізків адіабат та ізотерм, на яких елементарні цикли стикаються між собою. Для адіабат це слідує із того,

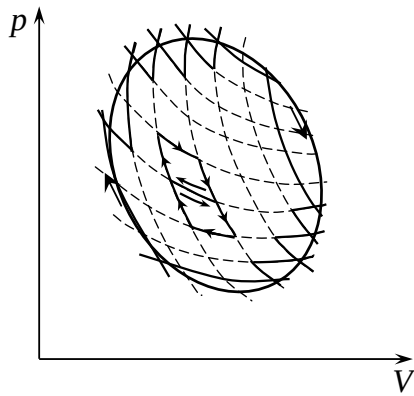


Рис.1. Перетин
довільного циклу
системою ізоTERM та
адіабат

що для них $\Delta Q = 0$. Що ж до ізоTERM, то вони у сусідніх циклах проходять у протилежних напрямках. Таким чином, величини $\frac{\Delta Q}{T}$, що належать до ізоTERM, на яких цикли стикаються, в сумі повинні давати нуль. Звідси слідує, що у сумі $\sum \frac{\Delta Q}{T} = 0$ не повинно бути доданків, які належать до ліній стикання елементарних циклів, і, отже, повинні залишатись лише доданки, які належать до зовнішнього контуру, яким є вихідний цикл.

У граничному випадку (кількість елементарних циклів Карно прямує до нескінченності) сума $\sum \frac{\Delta Q}{T} = 0$ переходить у співвідношення: $\oint_L \frac{dQ}{T} = 0$.

Записаний криволінійний інтеграл у літературі відомий під назвою інтеграл Клаузіуса і рівність його нулю вздовж замкнутої означає, що підінтегральний вираз є повним диференціалом деякої функції. Ця функція одержала назву ентропія (S). Тому можна записати: $dS = \frac{dQ}{T}$.

Легко переконатись, що інтеграли, значення яких вздовж деякої замкнутої лінії дорівнюють нулю, при інтегруванні вздовж не замкнутої лінії, набувають значення, які не залежать від виду лінії інтегрування, а визначаються лише початковою й кінцевою точками. Таким чином, ентропія (як і внутрішня енергія, для якої $\oint_L dE = 0$), є функцією стану системи. Дійсно,

якби ентропія не була б однозначною функцією стану, то із стану, зображеного на рис. 2 точкою (3), зміна стану системи могла б здійснюватися по безлічі адіабат (дві з них (3-2) і (3-1) показані на рис. 2), і

можливим був би перетин адіабат. Але це призводить до порушення другого закону термодинаміки, оскільки при цьому можливий круговий процес, зображений на рис. 2 відрізками ізотерми (1-2) та відрізками адіабат (2-3) і (3-1), які перетинаються. На ділянці ізотермічного процесу (1-2) такого циклу від термостата береться теплота Q_1 і за рахунок цієї теплоти без відведення тепла виконується додатна робота, що чисельно дорівнює площі, яка обмежується циклом. Таким чином, одержали б вічний двигун другого роду.

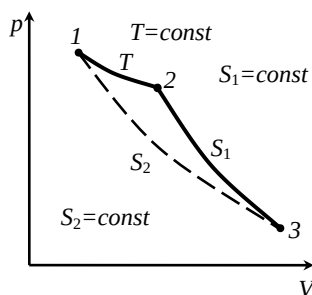


Рис. 2. До доведення неможливості перетину адіабат

Неможливість вічного двигуна другого роду призводить до неможливості перетину адіабат і до однозначності ентропії.

Далі, аналізуючи необоротний цикл Карно, приходимо до висновку, що для нього сума зведених теплот менша нуля: $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0$. Отже для довільного

(рис. 3) необоротного циклу $\oint_L \frac{dQ}{T} < 0$ (нерівність Клаузіуса), або:

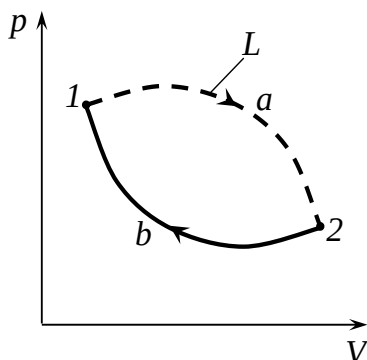


Рис. 3. Ілюстрація нерівності Клаузіуса

$$\oint_L \frac{dQ}{T} = \int_{1n.обор}^2 \frac{dQ}{T} + \int_{2обор.}^1 \frac{dQ}{T} < 0, \text{ звідси } \int_{1n.обор}^2 \frac{dQ}{T} < \int_{1обор.}^2 \frac{dQ}{T}. \text{ Але права частина}$$

в останньому виразі – це зміна ентропії в оборотному процесі, тому можна

записати: $S_2 - S_1 > \int_{n.обор} \frac{dQ}{T}$. Цей вираз можна розглядати як аналітичне

формулювання другого закону термодинаміки для необоротних процесів,

із якого, зокрема, слідує, що **в ізольованій системі необоротні**

(нерівноважні) процеси відбуваються лише у напрямі зростання

ентропії. Одержаний висновок часто називають законом зростання

ентропії для нерівноважних процесів. Отже, другий закон термодинаміки у

загальному випадку можна записати у вигляді: $dS \geq \frac{dQ}{T}$.

Другий закон термодинаміки у розглянутому вигляді відіграв дуже важливу роль у становленні термодинаміки як науки, яка не оперує відомостями про внутрішню будову макроскопічних систем. Але у наш час викладення цього закону в традиційно термодинамічному контексті є дещо архаїчним. Дійсно, у системі, що складається з великої кількості частинок, рух кожної з яких чітко підпорядкований законам механіки, у їхньому сукупному русі, завдяки величезній кількості хаотичних зіткнень, принцип причинності стає несправедливим. Всі динамічні характеристики частинок мають випадковий характер, тобто в системі з великою кількістю частинок починають діяти вже не динамічні, а статистичні закономірності. Розкриваючи статистичні закономірності систем, які вивчаються, з'явилась можливість зв'язати характеристики всієї системи з усередненими характеристиками молекул. Статистичний метод дозволив не лише розкрити механізм явищ, але й обґрунтувати закони термодинаміки і наслідки із них, а також виявити межі застосування методів термодинаміки. Існує багато навчальної літератури, в якій розглядаються як термодинаміка, так і статистична фізики. Причому термодинамічний і статистичний методи, як правило розглядаються окремо. Це створює у студентів невірне уявлення про існування двох, не пов'язаних

між собою наук: термодинаміки й статистичної фізики. Цьому сприяють навчальні програми, назви навчальних дисциплін (термодинаміка й статистична фізика), назви кафедр і навіть державні стандарти. Традиційний розрив цих двох методів у професіональній підготовці не лише вчителів фізики, але й фізиків-дослідників, не ліквідується, навіть поглиблюється, незважаючи на те, що у науковій літературі термодинамічний і статистичний методи дослідження є двома взаємодоповнюючими методами єдиного розділу фізики - статистичної термодинаміки. У найбільш відомих курсах з теоретичної фізики Л.Д. Ландау не існує навіть розділу «Термодинаміка». В професіональному середовищі фізиків-теоретиків є очевидним, що постулати, за фізичним змістом аналогічні законам термодинаміки, є наслідком статистичного аналізу макроскопічних систем.

Тому, керуючись ейнштейнівською концепцією фундаменталізації науки, і продовжуючи фундаменталізацію навчальних дисциплін, започатковану в роботах О.А. Коновала та в наших посібниках, нами виконаний теоретико-онтодидактичний та методичний аналіз навчально-методичної літератури з питань термодинаміки й статистичної фізики, який показує необхідність перебудови змісту й структури змістовного компоненту розділу «термодинаміка й статистична фізика» курсу теоретичної фізики для студентів вищих педагогічних навчальних закладів і запропоновано авторську структуру змістовного компоненту методики викладення статистичної термодинаміки, в якій питання «другий закон термодинаміки» пропонується викладати у наступному вигляді.

В основі статистичного методу дослідження макроскопічних систем лежить (експериментально повністю доведене) твердження, що всі тіла складаються з молекул (атомів, або інших мікроскопічних структурних елементів), які знаходяться в безперервному і хаотичному русі та можуть взаємодіють між собою. Будь-який процес в системі відбувається в результаті руху і взаємодії структурних елементів, які надалі будемо називати

молекулами. Причому для простоти молекули будемо розглядати як матеріальні точки, які не мають внутрішньої структури (це не звужує загальність подальших міркувань). Стан кожної такої структурної частинки системи визначається лише її положенням у системі і тим, як вона рухається, тобто – її координатами (x, y, z) та проекціями імпульсу (p_x, p_y, p_z) , або квантовими числами – у тому випадку, коли систему потрібно розглядати не з позицій класичної, а з позицій квантової фізики. Зрозуміло, що в даний момент часу значення цих величин для різних молекул різне (їх сукупність – це мікростан). Внаслідок руху і взаємодії молекул координати та проекції імпульсу (квантові стани) окремих молекул змінюються.

Отже, даному макростану (як рівноважному, так і нерівноважному) відповідає велике але скінченне число мікростанів. Кількість мікростанів системи з N частинками можна визначити як результат ділення фазового об'єму (Γ) , що відповідає даному макростану, на мінімальний об'єм (h^{3N}) ,

який приходить на один квантовий стан: $g = \frac{\Gamma}{h^{3N}}$. Причому, в силу

однорідності й ізотропності простору та однорідності часу, всі мікростани не мають переваги один над одним, тобто вони настають з однаковою частотою. Кількість мікростанів, за допомогою яких може реалізуватись даний макростан системи будемо називати термодинамічною ймовірністю (W) – для класичних систем і кратністю виродження (g) – для квантових систем. Таким чином, із найзагальніших положень статистичної фізики витікає постулат:

кожному стану системи відповідає функція стану – термодинамічна ймовірність (кратність виродження).

Якщо розглядати два можливі макростани системи, які можуть реалізовуватися різною кількістю мікростанів, то, враховуючи рівноправність останніх, можна стверджувати, що більшу частину часу система буде

знаходитись в стані, якому відповідає більша кількість мікростанів. З погляду теорії ймовірності це означає, що такий стан системи є ймовірнішим.

Для ілюстрації цього тезису розглядатимемо паралельно дві ізольовані системи - класичну і квантову. Нехай в початковий момент класична система - ідеальний газ має наступний стан: її молекули рівномірно розподілені в об'ємі посудини, але усі мають однакову швидкість, спрямовану, наприклад, уздовж осі x . Кількість мікростанів системи дорівнює сумі $3N$ координат і одна проекція швидкості. Нехай молекули однієї половини квантової системи в початковий момент часу знаходяться в однакових квантових станах з однаковою енергією ε_1 , а другої - з енергією $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$. Термодинамічно це проявиться в тому, що друга половина квантової системи матиме вищу температуру. Що відбуватиметься в системах з часом? Термодинаміка, спираючись на досвід, постулює, що обидві системи перейдуть в стан з початкового нерівноважного стану в рівноважний. Але і як і чому це відбуватиметься, термодинаміка пояснити не може. У рамках статистичної фізики абсолютно очевидно, що рух і взаємодія (зіткнення) частинок обох систем вже в наступний (після початкового) моменту часу призведе до того, що швидкості деяких молекул (квантові стани в квантовій системі) змінюється, термодинамічна ймовірність (кратність виродження) стану збільшиться. З часом процес прогресуватиме доки не настане стан рівноваги з цілком певним розподілом молекул за енергією (квантовими станами) і кількість мікростанів системи в положенні термодинамічної рівноваги буде максимальним.

Таким чином, постулат про існування функції стану будь-якої макроскопічної системи – термодинамічної ймовірності (кратності виродження – для квантових систем), який був раніше сформульований, необхідно доповнити наступним твердженням: **у міру протікання самовільного процесу і наближення системи до рівноважного стану, функція стану - термодинамічна ймовірність (кратність виродження)**

зростає, і в стані рівноваги термодинамічна ймовірність (кратність вирождення) приймає максимальне значення.

Тобто, з точки зору статистичної фізики, необоротні процеси, які проходять самі по собі в ізольованій системі і переводять систему із нерівноважного стану в більш рівноважний стан, потрібно розглядати як перехід системи від менш ймовірного до більш ймовірного стану. Отже, найбільш ймовірний стан системи – це стан термодинамічної рівноваги, в якій необоротні процеси закінчуються і в ньому стають можливими лише оборотні процеси. Вказані твердження можна розглядати як другий закон термодинаміки в статистичній інтерпретації. Для того, щоб записати цей закон аналітично, врахуємо, що термодинамічна ймовірність (кратність вирождення) є мультиплікативною величиною, а внутрішня енергія та багато інших термодинамічних функцій – адитивні. Тому аналітично вказаний постулат про існування функції стану термодинамічної ймовірності (кратності вирождення) для класичних і відповідно квантових систем можна записати у вигляді: $S_{cm} \sim \ln W$, $S_{cm} \sim \ln g$, де S_{cm} - адитивна функція стану. Її можна назвати статистичною безрозмірною ентропією. До речі, Ландау статистичну ентропію використовував саме в такому безрозмірному вигляді.

Коефіцієнт пропорційності, який потрібно записати, щоб останні вирази перетворились на рівність, повинен мати розмірність термодинамічної ентропії. Це може бути теплоємність або постійна Больцмана. Надалі ми переконаємося, що у якості коефіцієнта пропорційності між ентропією й термодинамічною ймовірністю потрібно вибрати постійну Больцмана. При цьому введена в статистичній фізиці ентропія $S_{cm} = k \ln g$ співпадає з термодинамічною ентропією не лише за фізичним змістом, але й кількісно, а закон її зростання – з постулатами другого закону в термодинаміці. Тому відпадає необхідність використання індексів у відповідних формулах для ентропії, а також – необхідність уточнень: «статистична» чи «термодинамічна» в єдиному терміні – «ентропія».

Таким чином, можемо записати одну з найважливіших формул статистичної фізики – формулу Больцмана: $S_{cm} = k \ln g$, $S_{cm} = k \ln W$, яка є математичним записом другого закону термодинаміки в статистичній трактовці.

Оскільки при необоротних процесах відбувається перехід системи від станів з меншою до станів з більшою термодинамічною ймовірністю, то останній вираз визначає не лише ентропію в статистичному трактуванні, але – й закон її зростання в необоротних процесах: $dS_{cm} \geq 0$.

Доведемо, що введена статистична ентропія та закон її зростання співпадає із аналогічними законами в термодинаміці. Перш за все відзначимо, що функція розподілу $\rho = \rho(E)$ ймовірностей стану системи як для класичних, так і для квантових систем в осях (ρ, E) має дуже гострий пік. Тому в умові її нормування можна залишити лише член, який відповідає максимуму: $\frac{1}{z} \sum_i e^{-\frac{E_i}{\theta}} g = \frac{1}{z} e^{-\frac{E}{\theta}} g = 1$. Звідси знаходимо кратність виродження $g = z \cdot e^{\frac{E}{\theta}}$. Тоді статистичну ентропію можна записати у вигляді: $S = k \left(\ln z + \frac{E}{\theta} \right)$.

Виразимо внутрішню енергію E системи через статистичну суму (інтеграл – для класичних систем): $E = \frac{1}{z} \sum_i E_i \cdot e^{-\frac{E_i}{\theta}} g(E_i)$. Для подальшого перетворення цього виразу скористаємося очевидною рівністю:

$$\frac{\partial z}{z \partial \theta} = \frac{1}{z} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \sum_i e^{-\frac{E_i}{\theta}} g(E_i) = \frac{1}{\theta^2 z} \sum_i E_i \cdot e^{-\frac{E_i}{\theta}} g(E_i).$$

Тоді $E = \theta^2 \frac{\partial \ln z}{\partial \theta}$. Ця формула показує, що для розрахунку внутрішньої енергії необхідно визначити статистичну суму (статистичний інтеграл) системи. Внутрішня енергія системи залежить від властивостей системи (температури) та від зовнішніх параметрів (a_i). Тому й статистична сума

(інтеграл) є функцією цих параметрів. Розрахуємо диференціал ентропії, з урахуванням цього зауваження: $dS = k \frac{\partial \ln z}{\partial \theta} d\theta + k \sum_i \frac{\partial \ln z}{\partial a_i} da_i + \frac{dE}{\theta} k - \frac{E d\theta}{\theta^2} k$.

Підставимо внутрішню енергію в останній доданок цього виразу:

$$dS = k \sum_i \frac{\partial \ln z}{\partial a_i} da_i + k \frac{dE}{\theta} . \text{ Якщо зовнішні параметри не змінюються, то}$$

$$\text{маємо: } \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_a = \frac{1}{T} .$$

Розглянемо тепер дві рівноважні ізольовані системи, що мають температури T_1 і T_2 . Через адитивність енергії та ентропії, для об'єднаної системи можна записати: $E_1 + E_2 = \text{const}$, $S = S_1(E_1) + S_2(E_2)$, $dE_1 = -dE_2$.

Якщо системи привести у тепловий контакт, то почнеться необоротний процес теплообміну, при якому, статистична ентропія зростає, тобто диференціал ентропії є додатним:

$$dS = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} dE_1 + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} dE_2 > 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right) dE_1 > 0 \Rightarrow \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dE_1 > 0 .$$

Із цього виразу слідує, що якщо енергію одержує перша система $dE_1 > 0$, то $T_2 > T_1$ і навпаки, тобто із постулату про існування статистичної ентропії і закону її зростання в необоротних процесах витікає термодинамічний постулат про неможливість самовільного переходу тепла від менш нагрітого тіла до більш нагрітого, без одночасних змін у навколишньому середовищі.

Таким чином, еквівалентність постулатів другого закону в термодинамічній і в статистичній трактовці доведена.

$$\text{Доведемо також, що вираз для статистичної ентропії } S_{cm} = k \left(\ln z + \frac{E}{\theta} \right)$$

співпадає виразом для термодинамічної ентропії $dS = \frac{dQ}{T}$ не лише за фізичним змістом, але і кількісно.

Внутрішню енергію E , як вже наголошувалося, ми ототожнюємо з середньою енергією, яку будемо визначати статистичним методом: $E = \sum_i E_i \omega_i$.

Внутрішню енергію, як впливає із першого закону термодинаміки, можна змінити шляхом виконання макроскопічної роботи, коли змінюються рівні енергії без зміни ймовірностей заповнення рівнів, і шляхом теплообміну, при якому рівні енергії не змінюються, але змінюється розподіл частинок по енергетичних рівнях: $dE = \sum_i \omega_i dE_i + \sum_i E_i d\omega_i$, де $\sum_i \omega_i dE_i = dA$ – робота, виконана над системою, $\sum_i E_i d\omega_i = dQ$ – кількість теплоти, яка надана системі (або віддана нею). Тоді маємо: $dQ = dE - \sum_i dE_i \omega_i$. Враховуючи канонічний розподіл Гіббса можемо записати: $dQ = dE - \sum_i dE_i \cdot \frac{1}{z} \cdot e^{-\frac{E_i}{\theta}} \cdot g_i(E_i)$.

Статистична сума є функцією температури та енергії E_i . Тому її Диференціал статистичної суми дорівнює:

$$dz = d \sum_i e^{-\frac{E_i}{\theta}} g_i(E_i) = -\frac{1}{\theta} \sum_i dE_i e^{-\frac{E_i}{\theta}} g_i(E_i) + \frac{d\theta}{\theta^2} \sum_i E_i e^{-\frac{E_i}{\theta}} g_i(E_i) = -\frac{1}{\theta} \sum_i dE_i e^{-\frac{E_i}{\theta}} g_i(E_i) + \frac{d\theta}{\theta^2} \cdot E \cdot z.$$

Поділимо ліву й праву частину цього виразу на z і перетворимо його до

$$\text{вигляду: } -\sum_i dE_i \cdot \frac{1}{z} e^{-\frac{E_i}{\theta}} g_i(E_i) = \theta \cdot \frac{dz}{z} - \frac{d\theta}{\theta} \cdot E. \text{ Тоді одержимо: } dQ = dE + \theta \cdot \frac{dz}{z} - \frac{d\theta}{\theta} \cdot E,$$

або $d\theta = T \cdot d \left\{ k \left(\ln z + \frac{E}{T} \right) \right\}$. У фігурних дужках $\left\{ k \left(\ln z + \frac{E}{T} \right) \right\}$ – це статистична

ентропія, тоді $dS_{cm} = \frac{dQ}{T}$. Таким чином, статистичне визначення ентропії

співпадає з термодинамічним. Узагальнюючи останні співвідношення на

випадок необоротних процесів, як і в термодинаміці, запишемо: $dS \geq \frac{dQ}{T}$.

Знак рівності відноситься до оборотних процесів, нерівності – до необоротних.

Таким чином, при статистичному розгляді макроскопічних систем можна одержати як наслідок усі співвідношення, які в термодинаміці складають зміст другого закону термодинаміки. Зрозуміло, що, в силу історичних причин і традицій, в статистичній фізиці збереглась термінологія

термодинаміки. Але це лише дань традиції. Дослідні закони про взаємне перетворення теплоти, роботи й внутрішньої енергії, відомі під навою «начала термодинаміки» в статистичній фізиці можна одержати як наслідок статистичного аналізу макроскопічних систем. Тому, на наш погляд, при викладенні курсу «термодинаміка й статистична фізики», який вірніше б було називати «статистична термодинаміка», або, як у Л.Д. Ландау - «статистична фізика», потрібно відмовитись від виокремлення питань, які традиційно називають термодинамікою, пояснюючи їх зміст у рамках статистичної фізики.

Література

1. Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. М.: Наука, 1964, 567 с.
2. О.А. Коновал. Теоретичні та методичні основи вивчення електродинаміки на засадах теорії відносності. Монографія. Кривий Ріг. «Видавничий дім», 2009. 345 с.
3. І.О. Мороз. Основи електростатики. Магнітостатика. Суми, «МакДен», 2011. 160 с.

Аннотация

Второе начало термодинамики анализируется с позиций статистической физики.

Ключевые слова: второе начало термодинамики, энтропия.

Annotation

The second beginning of thermodynamics is analysed from positions of statistical physics.

Keywords: the second beginning of thermodynamics, entropy