

Парадоксы и заблуждения в термодинамике

Термодинамика это единственная физическая теория общего содержания, относительно которой я убеждён, что в рамках применимости ее основных понятий она никогда не будет опровергнута.

А. Эйнштейн

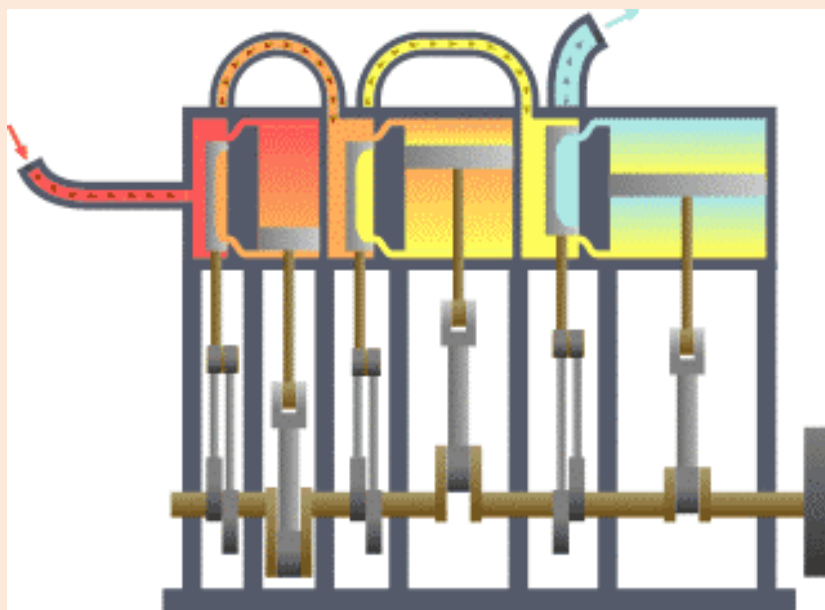
По-видимому, нет другой такой науки, вокруг которой возникло бы столько же ошибок, неточностей и заблуждений как вокруг термодинамики. К сожалению, это относится не только к людям, далеким от физики, но и к специалистам, преподавателям ВУЗов, и даже к авторам учебников.

Объяснить такое положение вещей довольно просто: несмотря на свою сложность и неисчерпаемую мощь, термодинамика находит широкое практическое применение. Многие люди пользуются выводами и формулами термодинамики, но совсем не задумываются об их действительном смысле (не говоря уже о фундаментальных причинах). В результате возникают разнообразные ошибки, заблуждения и сознательные спекуляции.

На эти заблуждения указывали в своих работах еще Эйнштейн, Шредингер и Лоренц. Но и сейчас далеко не каждый знает о самом факте их существования.

Для начала вспомним, что такое термодинамика, на чем она основана как и эта наука возникла.

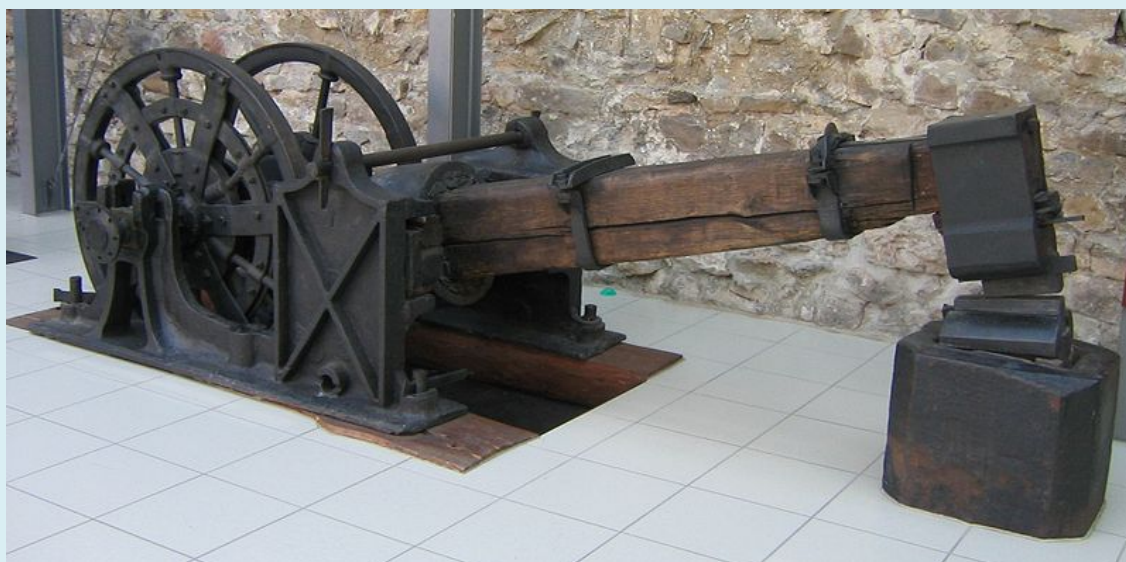
Термодинамика – раздел физики, который изучает взаимные превращения между теплотой и другими формами энергии. Сразу уточним: термодинамика рассматривает только макроскопические системы. Термодинамика возникла и стала активно развиваться в эпоху применения тепловых машин – т.е. машин, которые преобразовывали теплоту сгорания топлива в механическую работу. Классическими примерами таких механизмов являются паровая машина и двигатель внутреннего сгорания. Массовое применение паровых машин было необходимым условием промышленной революции, поэтому возникла острая потребность теоретического обоснования принципов их работы – с целью увеличения эффективности и мощности.



Упрощенная схема паровой машины с тройным расширением.

Пар высокого давления (красный цвет) от котла проходит через машину, выходя в конденсатор при низком давлении (голубой цвет).

wikipedia.org



Паровые машины приводили в действие различные механизмы



**Без этих машин была бы невозможна промышленная революция,
а, следовательно – нынешнее информационное общество**



Пожарная помпа с паровым приводом



Паровоз wikipedia.org

Термодинамика сформировалась как наука, которая изучала превращения теплоты в работу. Она оперировала такими макроскопическими переменными как температура, объем и давление. Позднее поле деятельности термодинамики расширилось и углубилось, в частности возникла химическая термодинамика – наука, которая изучает физико-химические превращения, связанные с выделением или поглощением тепла.

Термодинамика основана на трех законах (началах термодинамики).

Первое начало термодинамики гласит: изменение внутренней энергии закрытой системы¹ равно сумме теплоты, поглощенной системой и работы, совершенной системой над внешними силами. По сути это частный случай закона сохранения энергии, который устанавливает соотношение между теплотой и работой

$$Q = A + \Delta U$$

где Q – количество теплоты, A – работа, ΔU – изменение внутренней энергии.

Первое начало термодинамики налагает запрет **на вечный двигатель первого рода** – т.е., на машину, которая совершала бы работы больше, чем потребляла теплоты.

Второе начало термодинамики имеет несколько равноценных формулировок.

* Процесс, при котором не происходит других изменений, кроме передачи теплоты от горячего тела к холодному, является необратимым.

* Возможно полное превращение работы в теплоту, но не наоборот. Другими словами, невозможно превратить всю теплоту в работу, не производя никаких других изменений в системе.

* Энтропия изолированной системы² может возрастать или оставаться неизменной. Уменьшение энтропии в изолированной системе невозможно.

Второе начало термодинамики налагает запрет на существование **вечного двигателя второго рода** – такого двигателя, который совершал бы работы равно столько, сколько потреблял теплоты. С другой стороны, согласно второму принципу термодинамики в изолированной системе могут проходить только те процессы, которые сопровождаются увеличением энтропии. В состоянии равновесия энтропия изолированной системы максимальна.

Согласно **третьему началу термодинамики**, если температура системы асимптотически приближается к абсолютному нулю, энтропия стремится к минимальному значению.

¹ Закрытая система может обмениваться с внешней средой энергией, но не может обмениваться веществом.

² Энтропия – «мера беспорядка» в системе. Изменение энтропии dS равно отношению количества теплоты, полученного системой δQ (или отнятого от системы), к абсолютной температуре T : $dS = \delta Q/T$.
Изолированной называется система, которая не может обмениваться веществом и энергией с окружающей средой.

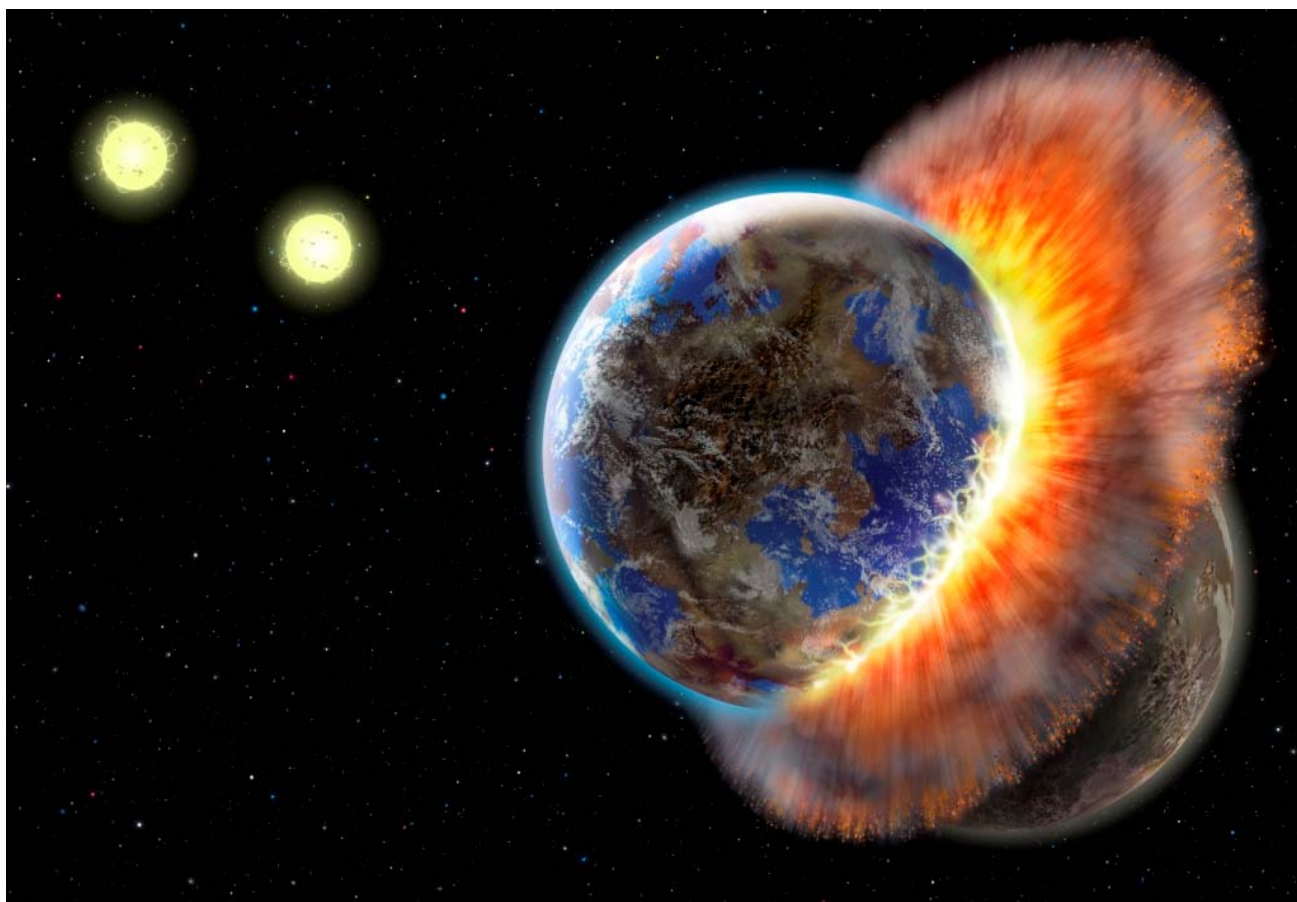
Все начала термодинамики являются постулатами. Они были получены путем обобщения большого количества экспериментальных фактов и, подобно аксиомам геометрии, не могут быть выведены из других законов. Доказательством постулатов является накопленный человечеством опыт.

С основами термодинамики мы более-менее разобрались, теперь попробуем разобраться с наиболее часто встречающимися заблуждениями.

Заблуждение I. *Согласно второму началу термодинамики не могут протекать процессы, ведущие к организации и усложнению систем.*

Другими словами, самопроизвольное возникновение жизни сопровождается уменьшением энтропии, что противоречит второму закону термодинамики. Следовательно, жизнь на Земле не могла самостоятельно возникнуть из более простой неорганической материи.

Это один из самых популярных доводов креационистов. Аргумент рассчитан на людей, которые не совсем хорошо знают физику. Согласно второму началу термодинамики энтропия изолированной системы может только увеличиваться, однако, Земля не является изолированной системой – она непрерывно получает энергию от Солнца - на протяжении 4.5 миллиардов лет своей истории. Энтропия неизолированной системы может, как увеличиваться, так и уменьшаться.



astronet.ru

Более того, Земля не является даже закрытой системой – она непрерывно обменивается веществом с космосом. По современным представлениям, значительная часть земной воды имеет метеоритное и кометное происхождение. Существует теория, что на ранних этапах своей истории Земля столкнулась с планетой размером с Марс. Земля уцелела, другая планета – нет. Значительная часть вещества погибшей планеты упало на Землю, что существенно увеличило ее массу. В наше время поток космического вещества, которое поступает на Землю, значительно уменьшился, но он продолжает играть существенную роль.

Таким образом, планета Земля является открытой системой. Процессы, происходящие в открытых системах, классической термодинамикой не рассматриваются, а значит и второе начало к ним применять нельзя. Фактически, суть данного “заблуждения” заключается лишь в использовании второго закона термодинамики вне рамок его применимости. Иногда это делается сознательно.

Заблуждение II: *«Тепловая смерть Вселенной». Если рассматривать Вселенную как одну изолированную систему и применить к ней второе начало термодинамики, то можно прийти к устрашающему выводу. Суммарная энтропия Вселенной должна возрасти до тех пор, пока не достигнет максимального значения. После этого любые макроскопические процессы в нашем мире будут невозможны – наступит «тепловая смерть».*

К такому выводу впервые пришел Клаузиус. Строго опровергнуть теорию «тепловой смерти» трудно, но вполне очевидно, что данная концепция пытается использовать термодинамику вне сферы ее применимости.

Законы термодинамики распространяются только на макросистемы, для которых можно пренебречь влиянием внешних силовых полей, в частности, - гравитации. Когда такое влияние становится существенным, его необходимо учитывать, вводя соответствующие переменные в выражение для внутренней энергии. Например, в случае системы, которая находится под действием сильного электрического поля, энтропия уже не будет достигать максимального значения.

При переходе к космическим масштабам, внешние силовые поля начинают играть доминирующую роль. Согласно принципу максимума энтропии, вещество должно быть равномерно распределено по всему объему Вселенной. Однако наличие гравитации делает такое распределение невозможным: частицы обладают массой и притягиваются друг к другу.

Заблуждение III. *Согласно третьему началу термодинамики энтропия при абсолютном нуле равна нулю.*

Многие именно так и представляют себе формулировку третьего начала

термодинамики, но эта формулировка не совсем корректна.

Согласно третьему закону термодинамики, *по мере приближения температуры к нулю по Кельвину энтропия любой равновесной термодинамической системы при изотермических процессах перестает зависеть от внешних параметров состояния и в пределе ($T=0$ К) принимает одну и ту же постоянную величину - одинаковую для всех систем.*

О значении этой универсальной постоянной величины классическая термодинамика ничего сказать не может. Поскольку эта величина одна и та же для всех веществ, ее можно принять равной нулю. Равенство нулю энтропии при температуре 0 К является не более, чем договоренностью. Абсолютное значение энтропии равновесной системы при нуле Кельвина никакого физического смысла не несет.

Находятся сторонники статистического обоснования нулевого значения энтропии при абсолютном нуле. Они исходят из статистического определения энтропии, впервые записанного Больцманом:

$$S = k \ln W$$

где W – статистический вес системы, или число равновероятных микросостояний, соответствующих данному макросостоянию.

При стремлении температуры к абсолютному нулю, система переходит в свое наименьшее энергетическое состояние, при котором каждая частица находится на своем наименьшем уровне энергии. Следовательно, при нуле кельвина, система описывается одним возможным – наименьшим по энергии микросостоянием, и ее статистический вес, следовательно, равен, единице. А это значит, что по приведенной выше формуле, энтропия равна нулю.

В основе такого доказательства, при его внешней строгости, лежит очевидное произвольное положение – о равенстве единице термодинамической вероятности для системы в ее наименьшем энергетическом состоянии.

В данном случае, вероятность определяется с точностью до произвольного множителя. Натуральный логарифм этого множителя, умноженный на постоянную Больцмана, есть неопределенное постоянное значение нулевой энтропии. Как и значение нулевой энтропии, значение этого множителя, не несет в себе никакого физического смысла.

Для удобства энтропию при 0 К принимают равной нулю. Чтобы не вносить лишней путаницы, в дальнейшем мы также будем придерживаться этого соглашения. Математическое выражение третьего закона термодинамики выглядит следующим образом:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, x) = S_0 \equiv 0 \quad \text{и} \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_T = 0$$

где x – любой термодинамический параметр

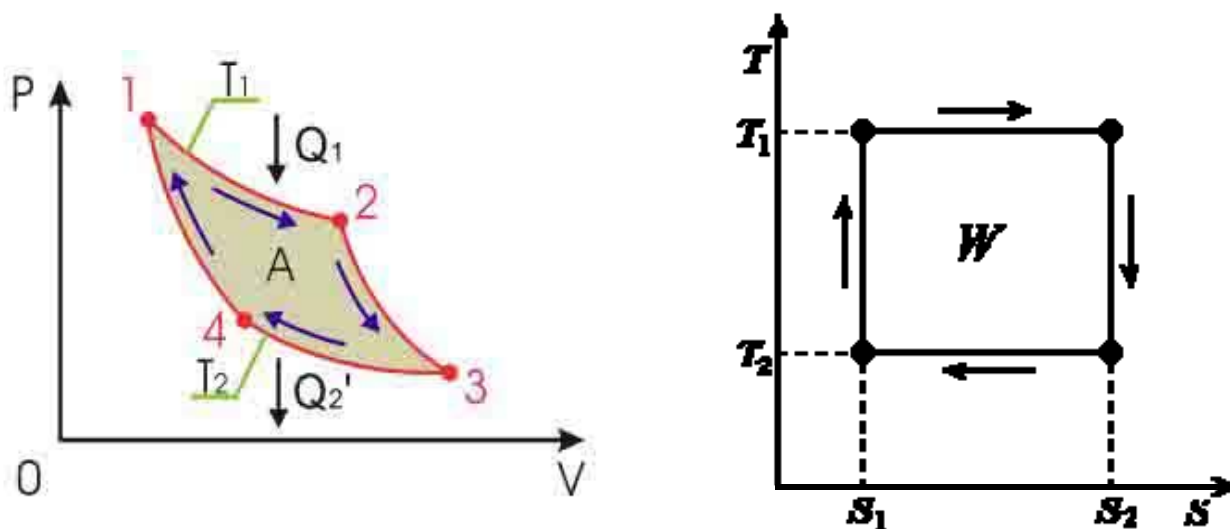
Заблуждение IV: Недостижимость абсолютного нуля может быть доказана исходя из второго начала термодинамики.

Во время своего становления и развития, термодинамика претерпевала множество изменений. Бывали случаи, когда даже именитые ученые, внося немалый вклад в изучение термодинамики, не смогли избежать заблуждений.

Для начала рассмотрим идеализированную тепловую машину, которая давала бы максимальный КПД (при данной температуре нагревателя и холодильника). Рабочий цикл такой машины называется циклом Карно.

Цикл Карно состоит из двух изотерм и двух адиабат и служит для превращения тепла в механическую работу. Он представляет собой идеальный термодинамический цикл, который является обратимым и обладает самым большим КПД, по сравнению с другими циклами.

Компонентами любой тепловой машины являются рабочее тело, нагреватель и холодильник. Цикл Карно состоит из 4-х стадий:



Цикл Карно в координатах P - V и T - S . Линии **12** и **34** – изотермы, **23** и **41** – адиабаты. При адиабатическом процессе энтропия системы сохраняется, потому адиабатам **23** и **41** соответствуют линии постоянной энтропии (изоэнтропы) на графике T - S

1. Изотермическое расширение (процесс **1-2**). В начале процесса рабочее тело имеет температуру T_1 , равную температуре нагревателя. Затем тело приводится в контакт с нагревателем, который изотермически (при постоянной температуре) передаёт ему количество теплоты Q_1 . При этом объём рабочего тела увеличивается.

2. Адиабатическое (изоэнтропическое) расширение (процесс **2-3**). Рабочее тело

отсоединяется от нагревателя и продолжает расширяться без теплообмена с окружающей средой. При этом его температура уменьшается до температуры холодильника.

3. Изотермическое сжатие (процесс **3-4**). Рабочее тело, имеющее к тому времени температуру T_2 , приводится в контакт с холодильником и начинает изотермически сжиматься, отдавая холодильнику количество теплоты Q_2 .

4. Адиабатическое (изоэнтропическое) сжатие (процесс **4-1**). Рабочее тело отсоединяется от холодильника и сжимается без теплообмена с окружающей средой. При этом его температура увеличивается до температуры нагревателя.

Некоторое время считалось, что недостижимость абсолютного нуля следует из того, что идеальный цикл Карно с температурой холодильника равной 0 К, нарушал бы второе начало термодинамики.

Это заключение подверг критике Эйнштейн, который писал о невозможности существования нулевой изотермы ($T=0$ К), поскольку при адиабатном сжатии тела в состоянии **3**, оно при практически небольшом трении уйдет с этой изотермы и будет сжиматься вдоль адиабаты **3-4**. Так что при достижении 0 К цикл Карно вырождается в совокупность двух идентичных адиабат и двух слившихся изотерм. Очевидно, что К.П.Д. такого цикла равен нулю, т.е. цикла не существует.

Таким образом, из второго начала термодинамики следует лишь невозможность существования цикла Карно с температурой холодильника равной 0 К.

Недостижимость абсолютного нуля температур следует непосредственно из третьего начала термодинамики. Охлаждение системы осуществляется с помощью последовательных циклов. Каждый цикл состоит из процессов адиабатного расширения (при котором уменьшается температура) и изотермического сжатия (при котором уменьшается энтропия). По третьему началу термодинамики, когда абсолютная температура приближается к нулю, изменение энтропии для изотермических процессов сжатия стремиться к нулю. Поэтому состояние с $S = 0$ за конечное число таких циклов недостижимо. Следовательно, недостижим и абсолютный нуль температуры, поскольку температуре $T=0$ К соответствует значение $S = 0$. К абсолютному нулю температуры можно лишь асимптотически приближаться.

Парадокс Гиббса. Одно из заблуждений термодинамики связано с некорректной интерпретацией парадокса Гиббса. Суть парадокса Гиббса очень проста.

Представим себе сосуд, разделенный на две равные части перегородкой. Обе части сосуда заполнены двумя разными идеальными газами при одинаковых условиях. Если перегородку открыть, каждый из газов устремиться в противоположный сосуд. Этот процесс будет идентичен расширению каждого из газов в вакуум. В результате

смешение газов будет необратимым, а общая энтропия системы возрастет.

Теперь представьте, что по обе стороны от перегородки находился один и тот же газ (при одинаковых условиях). Абсолютно очевидно, что если перегородку открыть, то это ничего не изменит – система продолжит находиться в состоянии равновесия.

С другой стороны, если проделать мысленный эксперимент, аналогичный тому, что мы провели для случая разных газов, можно прийти к выводу, что *при смешении двух объемов одного и того же газа происходит увеличении энтропии*. Именно в этом и заключается распространенное заблуждение, связанное с парадоксом Гиббса.

Рассмотрим изменение энтропии при смешении двух идеальных газов (количество каждого газа равно 1 моль). Пусть температура двух газов одинакова и постоянна. Первый газ занимает объем V_1 , второй газ – V_2 . Как известно, выражение для энтропии идеального газа имеет вид:

$$S = C_v \ln T + R \ln V + const$$

где C_v – молярная теплоемкость газа

Энтропию двух газов до смешения можно записать в виде:

$$S_{до} = C_v \ln T + R \ln V_1 + const_1 + C_v \ln T + R \ln V_2 + const_2$$

Соответственно, энтропия смеси газов после смешения:

$$S_{после} = C_v \ln T + R \ln(V_1 + V_2) + const_1 + C_v \ln T + R \ln(V_1 + V_2) + const_2$$

Тогда изменение энтропии после смешения примет вид:

$$\Delta S = R \ln \frac{(V_1 + V_2)}{V_1} + R \ln \frac{(V_1 + V_2)}{V_2}$$

Предположив $V_1=V_2$, получим:

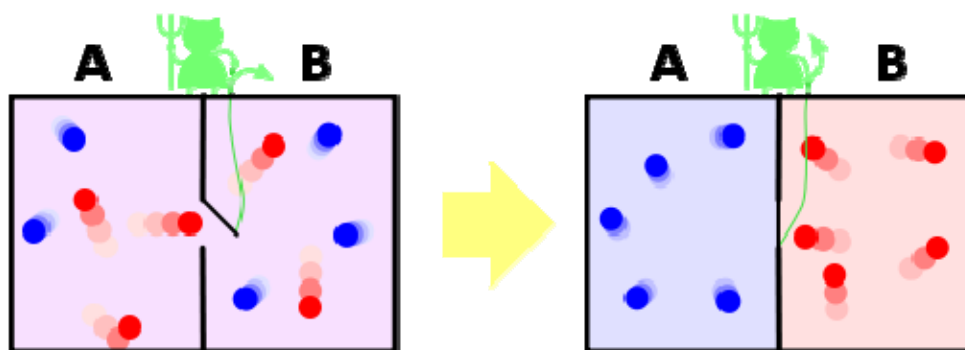
$$\Delta S = 2R \ln 2$$

Такой вывод справедлив только в случае разных газов, т.к. в противном случае $\Delta S_{смешения}=0$ всегда, не зависимо от объемов газов. Такое положение является очевидным, т.к. при смешении двух одинаковых газов состояние системы не изменяется. Т.е. разделить тождественный газ на первоначальные объемы можно без совершения внешней работы. Для разделения нетождественных газов, необходимо совершить над системой некую работу.

Парадокс Гиббса заключается как раз в том, что при переходе от бесконечно мало отличающихся газов к тождественным, энтропия смешения падает скачком до нуля – в отличие от большинства явлений, где бесконечно малое изменение одной величины вызывает бесконечно малое изменение другой.

Однако, очень часто, парадоксом Гиббса ошибочно называют несуществующее увеличение энтропии при смешении тождественных газов.

Демон Максвелла. Представим себе сосуд с газом, разделенный на две части перегородкой. В перегородке есть маленькая дверца, которую можно герметично закрыть. Возле дверцы находится некое разумное существо, способное видеть молекулы – Демон Максвелла. Демон открывает и закрывает дверцу таким образом, чтобы в одну сторону пролетали только быстрые молекулы, в другую – только медленные. В результате один сосуд сильно нагреется, другой – сильно охладится. Энтропия системы уменьшится. За счет разницы температур станет возможным совершение работы.



Демон Максвелла

Парадокс исчезает, если учесть, что на распознавание молекул демон расходует энергию, которую он должен получать за пределами системы. Именно за счет подвода этой энергии происходит уменьшение энтропии сосуда с газом.

Следует также учитывать, что перегородка и дверца тоже состоят из молекул, которые совершают тепловые колебания. Размеры дверцы должны быть сопоставимы с размерами молекул. В связи с этим, колебания молекул дверцы делают работу описанного устройства затруднительной.

Кроме того, движение отдельных молекул (микрочастиц) изучает совсем другая наука – квантовая механика. Согласно принципу неопределенности Гейзенберга, нельзя одновременно с достаточной точностью определить скорость молекулы и ее координаты (положение). Чем точнее мы измеряем скорость микрочастицы, тем больше ошибка в определении ее координат и наоборот. Это ставит под сомнение принципиальную возможность существования Демона Максвелла.

Заблуждение V: *“Информационная энтропия³” тождественна физической энтропии.*

³ Информационная энтропия (энтропия Шеннона)— мера хаотичности информации.

Анализируя демон Максвелла, Сцилард провел следующий мысленный эксперимент. В закрытом горизонтальном цилиндре, который находится в контакте с термостатом, содержится газ из одной молекулы. В среднюю часть цилиндра вводится поршень. Молекула оказывается в одной из двух половин. Для определения направления движения поршня под действием ударов молекулы наблюдатель устанавливает (например, с помощью света) местонахождение молекулы. Если она найдена слева от поршня, то поршень будет двигаться вправо, совершая при достижении основания цилиндра некоторую работу (подъем груза) за счет теплоты термостата. Возвращая поршень в первоначальное положение, можно повторить этот процесс произвольное число раз, превращая при этом теплоту в работу и уменьшая энтропию системы. По второму началу термодинамики, такое превращение теплоты невозможно без компенсации за счет внешней энергии. Сцилард предположил, что в данном случае компенсацией является информация, получаемая наблюдателем при определении местонахождения молекулы. Эта информация приводит к увеличению энтропии в системе (информационной энтропии).

Однако мысленный эксперимент Сциларда не может служить основанием для каких-либо выводов. Использование в данном случае газа, который состоит из одной молекулы недопустимо по ряду фундаментальных причин.

Во-первых, такая идеализация противоречит газовым законам. В момент введения поршня газ сжимается до половины своего объема без затраты работы, что невозможно.

Во-вторых, вводится понятие наблюдателя, от которого, фактически зависит результат эксперимента.

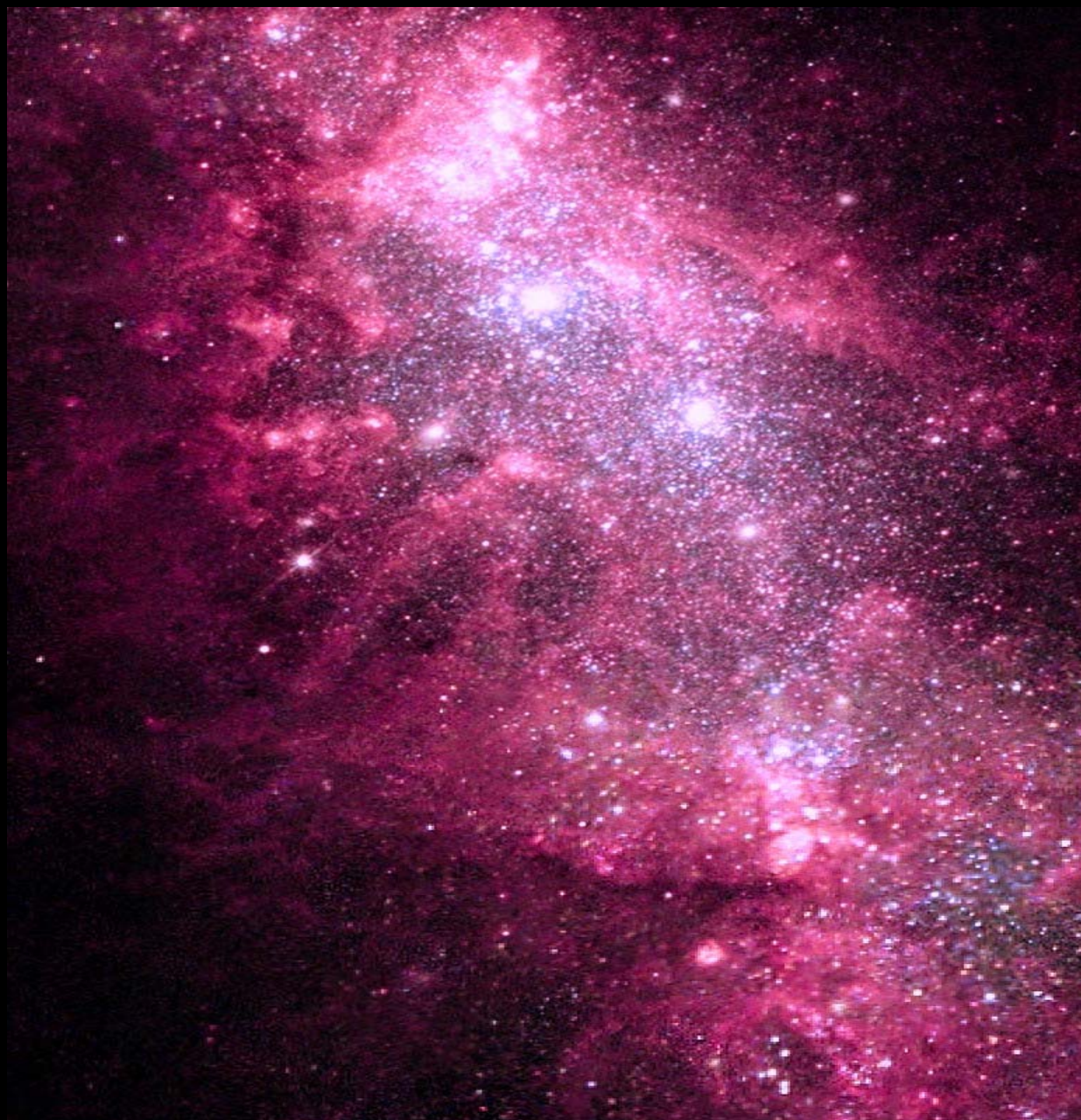
В-третьих, что самое важное, описание газа, состоящего из одной молекулы, выходит за рамки применимости термодинамики и статистической физики как науки. Одиочная молекула описывается в рамках квантовой механики, со своими особыми законами. Законы термодинамики и статистической физики работают для систем, состоящих из большого числа частиц (макросистем).

Таким образом, мысленный эксперимент Сциларда не может использоваться для проверки второго начала термодинамики. По той же причине он не может служить основанием для отождествления физической энтропии, используемой в термодинамике, с информационной энтропией.

Термодинамическая энтропия и энтропия информационных процессов - это разные величины, что видно хотя бы из того, что информационная энтропия не является термодинамическим параметром.

Список литературы

1. Базаров И.П. Термодинамика. М: Высшая школа, 1991
2. Шредингер Э. Статистическая термодинамика. Ижевск: Издательский дом "Удмуртский университет", 1999
3. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. М: Наука, 1982
4. Лоренц Г.А. Статистические теории в термодинамике. Ижевск: НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика", 2001
5. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. М: Мир, 2002
6. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. М: Высшая школа, 1978



astronet.ru