Термодинаміка

**а) Виникнення термодинаміки**

Теплові явища відрізняються від механічних і електромагнітних тем, що закони теплових явищ необоротні (тобто теплові процеси самі йдуть лише в одному напрямку) і що теплові процеси здійснюються лише в макроскопічних масштабах, а тому використовувані для опису теплових процесів поняття і розміри (температура, кількість теплоти і т.д.) також мають тільки макроскопічний зміст (про температуру, наприклад, можна говорити стосовно до макроскопічного тіла, але не до молекулі або атому). Водночас знання будівлі речовини необхідно для розуміння законів теплових явищ.

Тіло, аналізоване з термодинамічної позиції, є нерухомим, що не володіє механічною енергією. Але таке тіло має внутрішню енергію, що складається з енергій електронів, що рухаються, і т.д. Це внутрішня енергія може збільшуватися або зменшуватися. Передача енергії може здійснюватися шляхом передача від одного тіла до іншого при вчиненні над ними роботи і шляхом теплообміну. В другому випадку внутрішня енергія переходить від більш нагрітого тіла до менше нагрітого без учинення роботи. Передану енергію називають кількістю теплоти, а передачу енергії - теплопередачею. У загальному випадку обидва процеси можуть здійснюватися одночасно, коли тіло при утраті внутрішньої енергії може здвйснювати роботу і передавати теплоту іншому тілу. До розуміння цього вчені прийшли не відразу. Для XVIII і першій половині XIX ст. було характерно розуміти теплоту як невагому рідину (речовина).

Уявлення про теплоту як формі прямування дрібних часток матерії з'явилося ще в XVII сторіччі. Цих поглядів притримувалися Бекон, Декарт, Ньютон, Гук, Ломиносов. Проте й у XIX сторіччі концепція теплорода розділялася багатьма вченими. Наприкінці XVIII сторіччя Б.Томпсон (граф Румфорд) виявив виділення великої кількості тепла при висвердлюванні каналу в гарматному стовбурі, що порахував доказом того, що теплота є формою прямування. Одержання теплоти за допомогою тертя підтвердили досвіди Г.Деві. Б.Томпсон показав, що з обмеженої кількості матерії може бути отримана необмежена кількість теплоти.

Виникнення власне термодинаміки починається з роботи С.Карно (сам термін "термодинаміка" уведений Б.Томпсоном). Досліджуючи практичну задачу одержання прямування з тепла стосовно до парових машин, він зрозумів, що принцип одержання прямування з тепла необхідно розглядати не тільки стосовно парових машин, але до будь-яких мислимих теплових машин. Так був сформульований загальний метод рішення задачі - термодинамічний, що заклав основу термодинаміки. Визначаючи коефіцієнт корисної дії теплових машин, Карно увів свій знаменитий цикл, що складається з двох ізотермічних (які відбуваються при постійній температурі) і двох адіабатичних (без притоки і віддачі тепла) процесів. ККД циклу Карно не залежить від властивостей робочого тіла (пару, газу і т.д.) і визначається температурами тепловіддатика і теплоприймальника. ККД будь-якої теплової машини не може бути при тих же температурах теплоотдатчика і теплоприемника вище КПД циклу Карно.

Карно першим розкрив зв'язок теплоти з роботою. Але він виходив із концепції теплорода, що визнавала теплість незмінної по кількості субстанцією. Водночас Карно вже зрозумів, що робота парової машини визначається загальним законом переходу тепла від більш високих до більш низьких температур, тобто що не може бути безмежного відтворення рушійної сили без витрат теплорода. Таким чином, робота рекомендувалася як результат перепаду теплорода з вищого рівня на нижчі. Інакше кажучи, теплота може створювати роботу лише при наявності різниці температур. За своїм змістом це і складає зміст другого початку термодинаміки. ККД теплової машини виявився залежним не від робочої речовини, а від температури тепловіоддачика і теплоприймальника. Все це дозволило Карно прийти до визнання принципу неможливості створення вічного двигуна першого роду (тобто безупинно чинної машини, що, будучи якось запущеної, чинила би роботу без притоки ззовні).

Усвідомлюючи хиби теорії теплорода, Карно зрештою відмовляється від визнання теплоти незмінної по кількості субстанцією і дає значення механічного еквівалента теплоти. Але публікація цього висновка була здійснена вже після визнання закону зберігання енергії, тому даний висновок не зіграв тієї ролі. який міг зіграти. будучи опублікованим раніше. Але так чи інакше Карно заклав основи термодинаміки як поділу фізики, що вивчає найбільше загальні властивості макроскопічних систем, що знаходяться в стані термодинамічної рівноваги, і процеси переходу між цими станами. Термодинаміка стала розвиватися на основі фундаментальних принципів або початків, що є узагальненням результатів численних спостережень і експериментів.

**б) Перший початок термодинаміки** (закон збереження енергії в застосуванні до термодинамічних процесів) говорить: при повідомленні термодинамічній системі (наприклад, пару в тепловій машині) визначеної кількості теплоти в загальному випадку відбувається при збільшенні внутрішньої енергії системи і вона здійснює роботу проти зовнішніх сил. Вище відзначалося, що першим, хто поставив теплоту у зв'язок із роботою, був Карно, але його робота в силу спізнілої публікації не зробила вирішального впливу на формування першого початку термодинаміки. Проте ідея про те, що теплоту - не субстанція, а сила (енергія), однієї з форм котрої і є теплота, причому ця сила, у залежності від умов, виступає у виді прямування, електрики, світла, магнетизму, теплота, що можуть перетворюватися друг у друга, існувала в розумах дослідників. Для перетворення цієї ідеї в ясне і точне поняття, необхідно було визначити загальну міру цієї сили. це зробили, незалежно друг від друга, Р.Майер, Д.Джоуль і Г.Гельмгольц.

Р.Майер першим сформулював закон еквівалентності механічної роботи і теплість і розрахувала механічний еквівалент теплоти (1842 р.). Д.Джоуль експериментально підтвердив припущення про те, що теплота є формою енергії і визначив міру перетворення механічної роботи в теплоту. М.Гельмгольц у 1847 р. математично обгрунтував закон збереження енергії, показавши його загальний характер. Підхід усіх трьох авторів закону збереження енергії був різноманітним. Майер відпихався більше від загальних положень, пов'язаних з аналогією між "живою силою" (енергією), що одержували тіла при своєму падінні відповідно до закону всесвітнього тяжіння, і теплотою, що віддавали стиснуті гази. Джоуль йшов від експериментів по виявленню можливості використання електричного двигуна як практичного джерела енергії (ця обставина і змушувала його задуматися над питанням про кількісну еквівалентність роботи і теплоти). М.Гельмгольц прийшов до відкриття закону збереження енергії, намагаючись застосувати концепцію прямування Ньютона до прямування великого числа тіл, що знаходяться під впливом взаємного тяжіння. Його висновок про те, що сума сили і напруги (тобто кінетичною і потенційною енергією) залишається постійної, є формулюванням закону зберігання енергії в його найбільше загальній формі. Цей закон - найбільше відкриття XIX сторіччя. Механічна робота, електрика і теплота - різноманітні форми енергії. Д.Бернал так охарактеризував його значення: "Він об'єднав багато наук і знаходився у винятковій гармонії з тенденціями часу. Енергія стала універсальною валютою фізики - так сказати, золотим стандартом змін, що відбувалися у всесвітом. Те, що було встановлено, являв собою твердий валютний курс для обміну між валютами різноманітних видів енергії: між калоріями теплоти кілограм-метрами роботи і кіловат-годинами електрики. Вся людська діяльність у цілому - промисловість, транспорт, освітлення і, у кінцевому рахунку, харчування і саме життя - розглядалося з погляду залежності від цього одного загального терміна - **енергія**"

**в) Другий початок термодинаміки** - закон зростання ентропії: у замкнутої (тобто ізольованої в тепловому і механічному відношенні) системі ентропія або залишається незмінною (якщо в системі протікають оборотні, рівноважні процеси), або зростає (при нерівних процесах) і в стані рівноваги досягає максимуму. Існують і інші еквівалентні формулювання другого початку термодинаміки, що належать різним ученим: неможливі перехід теплоти від тіла більш холодного до тіла, більш нагрітому, без яких-небудь інших змін у системі або навколишньому середовищі (Р.Клаузиус); неможливо створити періодично чинну, тобто здійснюючу якийсь термодинамічний цикл, машину, уся робота якої зводилася б до підняття деякого вантажу (механічній роботі) і відповідному охолодженню теплового резервуара (В.Томсон, М.Планк); неможливо побудувати вічний двигун другого роду, тобто теплову машину, що у результаті вчинення кругового процесу (циклу) цілком перетворить теплоту, одержувану від якогось одного "невичерпного" джерела (океану, атмосфери і т.д.) у роботу (В.Оствальд).

В.Томсон (лорд Кельвин) сформулював принцип неможливості створення вічного двигуна другого роду, у 1852 році прийшов до формування концепції "теплової смерті" усесвітом. Її суть розкривається в таких положеннях. По-перше, у всесвітом існує тенденція до марнування механічної енергії По-друге відновлення механічної енергії в старій кількості не може бути здійснено. По-третє, у майбутньому Земля опинеться в негожому для життя людини стані. Через 20 років Клаузіус приходить до того ж висновку, сформулював другий початок термодинаміки у виді: ентропія всесвітом ринеться до максимуму. (Під ентропією він розумів розмір, що подає собою суму всіх перетворень, що повинні були мати місце, щоб призвести систему в її теперішній стан.)

Суть у тому, що в замкнутій системі ентропія може тільки зростати або залишатися постійною. Інакше кажучи, у всякій ізольованій системі теплові процеси однонаправлені, що і призводить до збільшення ентропії. Варто ентропії досягти максимуму, як теплові процеси в такій системі припиняються, що означає прийняття всіма тілами системи однакової температури і перетворення усіх форм енергії в теплову. Настання стана термодинамічної рівноваги призводить до припинення всіх макропроцесів, що й означає стан "теплової смерті".

Для поширення другого початку термодинаміки на інші необоротні процеси було введене поняття ентропії як міри безладдя. Для ізольованих систем ( н пропускаючих тепло) другий початок термодинаміки можна висловити такою уявою: ентропія системи ніколи не зменшується. Система, що знаходиться в стані рівноваги, має максимальну ентропію.

Поняття ентропії зв'язують і з поняттям інформації. Система, що знаходиться в упорядкованому стані, містить багато інформації, а неупорядкована система містить мало інформації. Так, наприклад, текст книги містить багато інформації, а випадковий набір букв не несе інформації. Інформацію тому й ототожнюють із негативною ентропією (або негэнтропией). При рості ентропії інформація зменшується.

Серед множини висунутих проти цього висновка заперечень найбільше відомим було заперечення Максвела. Він виходив із того, що другий початок має обмежену область примірення. Максвел вважав другий початок термодинаміки справедливим, поки ми маємо справу з тілами, що володіють великою масою, коли немає можливості розрізняти в цих масах окремі молекули і працювати з ними. Він запропонував проробити уявний експеримент - уявити собі істоту, спроможне стежити за кожній молекулою у всіх її прямуваннях, і розділити якийсь судину на дві частини перегородкою з маленьким отвором у ній. Ця істота (назване "демоном Максвела"), спроможне розрізняти окремі молекули, буде поперемінно те відчиняти, те закривати отвір таким чином, щоб молекули, що швидко рухаються, могли переходити в іншу половину. У цьому випадку "демон Максвелла" без витрати роботи зміг би підвищити температуру в першій половині судини і понизити в другий усупереч другому початку термодинаміки.

Даний процес асиметричний у часу - без зовнішнього утручання він не може стати оборотним. Тобто. безтямно очікувати в цьому випадку, що гази повернуться в початкове положення. Можна сказати, що в природі порядок ринеться поступитися місцем безладдя. Проте можна призвести приклади, що начебто б суперечать даному принципу зростання ентропії. Так, живі системи у своєму розвитку ускладнюються, що виростають із рідини кристали є упорядоченнее цієї рідини і т.д. Проте повна ентропія системи разом із навколишнім середовищем зростає, тому що біологічні процеси здійснюються за рахунок ентропії сонячного випромінювання і т.д.

Л.Больцман, що почав спробу пояснити, чому порядок поступається місцем безладдя, сформулював H-теорему, що є результатом з'єднання двох підходів до наближення газу до стана рівноваги - макроскопічного (законів ньютонівської механіки, що описують прямування молекул) і мікроскопічного (вихідного з уявлення газу як прагнучого до безладного перерозподілу). З теореми випливав висновок про те, що ентропія може тільки зростати - таке поводження термодинамічних систем у часу.

Проте з Н-теоремою Больцмана виявився пов'язаним парадокс, навколо якого виникнула дискусія. Суть полягає в тому, що за допомогою однієї заснованої на механіці Ньютона молекулярної теорії довести постійний ріст ентропії замкнутої системи не можна, оскільки ньютоновская механіка симетрична в часу - будь-яке прямування атомів, заснований на законах ньютонівської механіки. може бути подане як відбуваючогося в оберненому напрямку. Так як асиметрію не можна вивести із симетрії, то теорема Больцмана (який на основі лише однієї механіки Ньютона підтверджує, що зростання ентропії асиметричного в часу) не може бути вірної - для доказу необхідно було до законів механіки додати й асиметрію. Так що чисто механічна інтепретація закону зростання ентропії надавалася неспроможної. На це першим звернули увагу Й.Лошмідт і Э.Цермело.

При висновку Н-теореми Больцман крім механіки Ньютона спирався на припущення про молекулярний хаос, що, проте, не завжди вірно. По теорії імовірності, можливість того, що молекули газу в згаданому раніше судині будуть рухатися не хаотично, а кинуться в якусь одну його половину, не є нульовий, хоча і исчезающе мала. Тому можна сказати, що в принципі можуть бути випадки, коли ентропія убуває, а хаотичне прямування молекул буде упорядковуватися. Таким чином, Н-теорема Больцмана описує механізм переходу газу зі стана з низькою ентропією в рівноважне, але не пояснює, чому це відбувається в тому самому напрямку в часу, як-от із минулого в майбутнє. А разом це так, то больцманівська модель позбавляється тимчасової асиметрії.

Але тимчасова асиметрія - це реальний факт. Упорядкованість реальних систем може виникати за рахунок зовнішніх впливів, а не за рахунок внутрішніх безладних флуктуацій (будинок, наприклад, споруджується будівельниками, а не в результаті внутрішніх хаотичних прямувань). У реальності всі системи формуються під впливом навколишнього середовища. Для розрізнення реальних систем, що, відокремлюючись від навколишнім Всесвітом, приходять у стан із низькою ентропією, і больцманівських постійно ізольованих від навколишнього середовища систем, Г.Рейхенбах назвав перші структурами, що гілкуюються - у їх ієрархії упорядкованість кожній залежить від попередньої. Структура, що гілкується, поводиться асиметрично в часу через схований вплив ззовні. При цьому причина асиметрії - не в самій системі, а у впливі. У реальному світі больцманівських систем немає.

Асиметричні в часу процеси існують і у галузях за межами термодинаміки. Прикладом таких процесів можуть служити хвиля (у тому числі радіохвилі). Так, радіохвилі поширюються від передавача в навколишній простір, але не навпаки. Аналогічно існує справа з поширенням хвиль від кинутого в ставок каменю. Хвилі, що біжать від джерела (припустимо, кинутого в ставок каменю) у різні сторони, називають запізнілими. У принципі можливі і хвилі, що випереджають, що можуть виникнути тоді, коли обурення спочатку проходять через віддалену точку, а потім сходяться в місці поширення джерела хвилі. Ізольований ставок є симетрична в часу система, як і больцманівська судина з газом. Кинутий у нього камінь створює гілкуючу структуру. Радіохвиля ж обернено не повернеться, тому що поширюється в безмежному просторі. Тут ми маємо справу з необмеженою диссипацией (розсіюванням) хвиль і часток, що являє собою ще один тип необоротної тимчасової асиметрії. Виходить, утворення структур, що гілкуються, і необоротна асиметрія безкінечного хвилястого прямування роблять необхідним урахування великомасштабних властивостей Всесвітом.

Таким чином, дискусія з приводу другого початку термодинаміки призвів до висновка, що закони мікросвіту ситуацію з "демоном Максвела" роблять нездійсненної, але водночас вона сприяла з'ясуванню того, що другий початок термодинаміки є законом статистичним.

**г) Третій початок термодинаміки (теорема Нернста)** : ентропія фізичної системи при прагненні температури до абсолютного нуля не залежить від параметрів системи і залишається незмінної. Інші формулювання теореми: при прагненні температури до абсолютного нуля всі зміни стана системи не змінюють її ентропії; за допомогою кінцевої послідовності термодинамічних процесів не можна досягти температури абсолютного нуля. М.Планк доповнив теорему гіпотезою, відповідно до якої ентропія всіх тіл при абсолютному нулі температури дорівнює нулю. З теореми випливають важливі слідства про властивості речовин при температурах, близьких до абсолютного нуля: набувають нульового значення питомі теплоємності при постійних обсязі і тиску, термічний коефіцієнт розширення і тиски. Крім того, із теореми випливає недосяжність абсолютного нуля температури при кінцевій послідовності термодинамічних процесів.

Якщо перший початок термодинаміки підтверджує, що теплота є форма енергії, що вимірюється механічною мірою, і неможливість вічного двигуна першого роду, то другий початок термодинаміки повідомляє неможливим створення вічного двигуна другого роду. Перший початок увів функцію стана - енергію, другий початок увів функцію стана - ентропію. Якщо енергія закритої системи залишається незмінної, то ентропія цієї системи, що складає з ентропій її частин, при кожній зміні збільшується - зменшення ентропії рахується суперечним законам природи. Співіснування таких незалежних друг від друга функцій стана, як енергія й ентропія, дає можливість робити висловлення про теплове поводження тіл на основі математичного аналізу. Оскільки обидві функції стана обчислювалися лише стосовно довільно обраного початкового стана, визначення енергії й ентропії не були зробленими. Третій початок термодинаміки дозволило усунути цю хибу. Важливе значення для розвитку термодинаміки мали встановлені Ж.Л.Гей-Люсаком закони - закон теплового розширення і закон об'ємних відношень. Б.Клапейрон установив залежність між фізичними величинами, що визначають стан ідеального газу (тиском, обсягом і температурою), узагальнене Д.И.Менделєєвим.

Таким чином, концепції класичної Термодинаміки описують стани теплової рівноваги і рівноважні (які протікають нескінченно повільно, тому час в основні рівняння не входять) процеси. Термодинаміка неравновесных процесів виникає пізніше - у 30-х рр. ХХ сторіччя. У ній стан системи визначається через щільність, тиск, температуру й інші локальні термодинамічні параметри, що розглядаються як функції координат і часу. Рівняння неравновагової термодинаміки описують стан системи в часу.