

ВОЗМОЖЕН ЛИ ВЕЧНЫЙ ДВИГАТЕЛЬ ВТОРОГО РОДА?

Павел Нагорный

Показано, что эквивалентность закона возрастания энтропии (одной из формулировок второго закона термодинамики) формулировкам этого закона, данных Томсоном и Клаузиусом, не является безусловной. Показано, что в продольном направлении действия на частицы (атомы, молекулы) термодинамической системы потенциальных сил эта эквивалентность имеет место (в этом состоит установленное условие эквивалентности этих формулировок), а в поперечном направлении действия этих сил этой эквивалентности нет. Предложен метод экспериментальной проверки закона возрастания энтропии, состоящий в проверке формулировки Клаузиуса в системах, в которых это условие выполняется. Показано, что малому нефлуктуационному нарушению (если оно имеет место) второго закона термодинамики в межфазной области системы сосуществующих фаз (например, жидкой и газовой) соответствует большой равновесный градиент температуры, в связи с чем вопрос о возможности создания так называемого вечного двигателя второго рода остается открытым.

1. Введение

Нет надобности убеждать, что создание так называемого вечного двигателя второго рода имело бы огромное значение. В частности, создание этого двигателя позволило бы решить актуальные мировые энергетическую и экологическую проблемы. Однако возможность создания этого двигателя запрещает второй закон термодинамики. В связи с этим возникает вопрос о достаточности имеющегося доказательства справедливости этого закона и невозможности этого двигателя.

Второй закон (начало) термодинамики Томсон сформулировал так: невозможно создать периодически действующую машину, которая полностью превращала бы тепло, отнятое от нагревателя, в работу [1, с. 134]. Этот закон Клаузиус сформулировал так: теплота никогда сама собой не переходит от менее нагретого тела к более нагретому [1, с. 135]. Этот закон может быть сформулирован так (закон возрастания энтропии): при любых необратимых (неравновесных) процессах, протекающих в адиабатически замкнутой системе, энтропия ее монотонно (с точностью до флуктуаций) возрастает [1, с. 132]. Этот закон Оствальд сформулировал так: вечный двигатель второго рода невозможен.

Напомним, что вечный двигатель второго рода представляет собой периодически действующую машину, которая полностью превращает в работу передаваемую ей теплоту. Очевидно, вечного двигателя (как и любого вечного механического устройства) создать невозможно. Поэтому словосочетание «вечный двигатель» некорректное. Однако от названия (адекватное оно или нет) суть этого понятия не зависит. Правильнее говорить о вечном, неуничтожимом (в соответствии с законом сохранения энергии) источнике энергии. В этом двигателе (если все-таки его можно создать) источником энергии является внутренняя энергия равновесной окружающей этот двигатель среды. Напомним, что внутренняя энергия тела равна сумме кинетической и потенциальной энергий его атомов, а также внутриатомной энергии.

В наиболее общем виде состояние термодинамического равновесия определяется как состояние, в котором термодинамическая система может быть неизменной сколько угодно долго. Для этого состояния закон возрастания энтропии формулируется так: энтропия равновесной системы равна наибольшему возможному (при заданной энергии системы)

значению (формулировка 1) [2, с. 44]. Для этого состояния формулировка Клаузиуса имеет вид: в равновесной системе температура не зависит от координат (формулировка 2). При этом равновесный градиент температуры (РГТ) равен нулю. Для квазистатических процессов формулировка Томсона имеет вид: все идеальные (обратимые) циклы Карно, работающие при одной и той же температуре нагревателя и холодильника, обладают одинаковыми коэффициентами полезного действия (формулировка 3) [1, с. 99]. Как известно, эти коэффициенты равны коэффициенту полезного действия цикла Карно, который зависит лишь от температур нагревателя и холодильника.

В данной работе наши соображения основаны на законах классической механики и классической статистики. Аналогичные соображения могут быть основаны на более адекватных законах квантовой механики и квантовой статистики.

Все тела (газообразные, жидкие, твердые) состоят из движущихся частиц (атомов, молекул), которые взаимодействуют как между собой, так и с внешними полями (если они имеются). Эти частицы имеют кинетическую энергию, зависящую от их скоростей, и потенциальную энергию, зависящую от их координат. При этом формулировка 1 может быть обоснована с помощью известной формулы Больцмана:

$$S = k \ln W, \quad (1.1)$$

где k – постоянная Больцмана, S – энтропия системы, W – термодинамическая вероятность состояния системы, которой соответствует некоторое распределение частиц по кинетическим энергиям $F(E)$. При переходе системы из неравновесного состояния в равновесное в ней распределение $F(E)$ и величины W и S стремятся к некоторым равновесным значениям $F_p(E)$, W_p и S_p .

Из (1.1) следует: $S_m = k \ln W_m$, где S_m , W_m – наибольшие возможные (при заданной энергии системы) значения энтропии и термодинамической вероятности. Величине W_m соответствует наиболее вероятное распределение частиц по кинетическим энергиям. В классической статистике этим распределением является распределение Максвелла $F_m(E)$ [1, с. 105]. Это распределение имеет место для атомов реальных газов, жидких и твердых тел независимо от рода взаимодействия атомов внутри тел (систем) или рода внешнего поля [1, с. 61; 2, с. 104]. Если тело состоит из молекул (например, многоатомный газ), то в классической статистике в равновесном состоянии наряду с распределением Максвелла для отдельных атомов такое же распределение имеет место и для поступательного движения молекул как целых независимо от характера внутримолекулярного движения атомов (и вращения молекулы), в том числе и в случае, когда последнее должно описываться квантовым образом [2, с. 105 - 106]. Итак, формулировка 1 справедлива, если в телах равновесное распределение частиц по кинетическим энергиям $F_p(E)$ совпадает с распределением $F_m(E)$.

Наличие флуктуаций означает, что в определенные моменты времени энтропия S_p может быть меньше S_m , что является флуктуационным нарушением формулировки 1. При этом в среднем по времени энтропия S_p макроскопического тела на очень малую величину меньше S_m . Если наряду с флуктуационным возможно и малое (в пределах погрешностей современного опыта) нефлуктуационное нарушение формулировки 1, т.е. если имеет место малое отличие $F_p(E)$ от $F_m(E)$, то в среднем по времени по нефлуктуационной причине энтропия S_p на малую величину меньше S_m .

Истинный вид распределения $F_p(E)$ может быть установлен только экспериментально. Для проверки совпадения этого распределения с максвелловским неоднократно ставились эксперименты с молекулярными пучками [3, с. 38; 4, с. 365]. Хотя они не выявили различия между этими распределениями, из-за экспериментальных погрешностей они не показали, что во всем диапазоне возможных скоростей молекул (теоретически от нуля до бесконечности) эти распределения совпадают точно. Это означает, что в настоящее время

вопрос о возможности малого нефлуктуационного нарушения формулировки 1 остается открытым.

Как известно, температура идеального одноатомного газа прямо пропорциональна средней кинетической энергии ϵ его молекул:

$$q = 2e/(3k) = (2/(3k)) \int_0^{\infty} EF_p(E)dE, \quad (1.2)$$

где мы учли известное выражение для величины e , k – постоянная Больцмана. Из (1.2) видно, что температура θ не зависит от вида (максвелловский он или нет) распределения $F_p(E)$, т.к. оно входит в подынтегральное выражение (одни и те же величины e и θ могут быть при различных распределениях $F_p(E)$). В классической статистике выражение (1.2) справедливо для любых тел (газообразных, жидких, твердых) независимо от межатомного, межмолекулярного взаимодействия в телах или рода внешнего поля (в каждой точке тела температура определяется не потенциальной, а кинетической энергией частиц). Если в телах $F_p(E)$ совпадает с $F_m(E)$, то температура θ (как следует из (1.2)) совпадает со статистической (абсолютной) температурой T . Если имеет место отличие (в пределах экспериментальных погрешностей) $F_p(E)$ от $F_m(E)$, то θ не совпадает с T .

В учении о теплоте температура является важным понятием. Вначале температура рассматривалась как величина, характеризующая «степень нагретости» тел [3, с. 211]. В термодинамике температура вводится как параметр состояния равновесной системы и при помощи второго закона термодинамики строится абсолютная шкала температур, не зависящая от свойств термометрического тела. В статистической физике вводится статистическая температура, которая может быть определена параметром температура T в распределении Максвелла [1, с. 106]. Опытным путем (экспериментально) определяется не статистическая температура T , а «степень нагретости», т.е. эмпирическая температура θ , независимо от того, является ли распределение $F_p(E)$ распределением $F_m(E)$ или нет.

Математическое выражение формулировки 3 заключается в утверждении (постулате), что для количества теплоты dQ , передаваемого системе обратимым образом, существует интегрирующий множитель $1/T$, такой, что dQ/T есть полный дифференциал dS некоторой функции состояния (энтропии): $dS = dQ/T$, где T – абсолютная температура системы [1, с. 98 - 99]. Это соотношение определяет изменение энтропии, но не ее абсолютное значение. С учетом формулировки 1 оно имеет вид:

$$dS_m = dQ/T. \quad (1.3)$$

Если имеет место малое отличие $F_p(E)$ от $F_m(E)$, то $W_p < W_m$, $S_p < S_m$, а также равенство (1.3) приближительное. При этом, строго говоря, температура не будет интегрирующим делителем, а энтропия не будет функцией состояния системы.

Вопрос об эквивалентности различных формулировок второго закона термодинамики является важным. Для правильного понимания этого закона этот вопрос нужно рассматривать в учебниках физики, чего в настоящее время в должной мере нет, т.е. в учебниках эквивалентность формулировок 2 и 3 показывается, а вопрос об эквивалентности этих формулировок формулировке 1 не рассматривается. Данная работа уменьшает этот пробел в науке.

Вначале второй закон термодинамики (после его установления Клаузиусом и Томсоном в середине 19-го века) считался строгим законом. Затем в соответствии с выводами статистической физики этот закон был признан не абсолютно строгим: малое флуктуационное нарушение этого закона имеет место. Теперь возникает вопрос о возможности и малого нефлуктуационного нарушения этого закона. Ответ на этот вопрос может быть получен только в результате тщательной экспериментальной проверки этого закона.

2. О неэквивалентности формулировок

Две формулировки эквивалентны, если из справедливости одной (первой) из них следует справедливость второй, а также наоборот: если из справедливости второй формулировки следует справедливость первой. Покажем возможность неэквивалентности формулировок 2 и 3 формулировке 1.

Давление газа

$$p = nkq = (2/3)n \int_0^{\infty} EF(E)dE, \quad (2.1)$$

где мы учли выражение для средней кинетической энергии e поступательного движения молекул, n – концентрация молекул газа.

Из (2.1) видно, что, как и температура q , давление газа не зависит от вида (максвелловский он или нет) распределения $F_p(E)$. Этому имеется следующее простое объяснение. При уменьшении в газе доли быстрых и медленных молекул и соответствующем увеличении доли молекул со средними кинетическими энергиями давление газа может не измениться, т.к. уменьшение давления газа из-за уменьшения доли быстрых молекул может быть скомпенсировано увеличением давления газа из-за уменьшения доли медленных молекул.

Поскольку давление газа не зависит от вида распределения $F_p(E)$, то и работа $A = \oint pdV$, совершаемая газом в обратимом цикле Карно при изотермическом и адиабатическом процессах, а также, следовательно, коэффициент полезного действия (КПД) не зависят от этого вида, т.е. при любом этом виде (в том числе максвелловском) КПД одинаковый и равен КПД цикла Карно (при этом формулировка 3 справедлива). Это означает, что из справедливости формулировки 3 не следует справедливость формулировки 1, т.е. эти формулировки могут быть неэквивалентны. Очевидно, также это означает, что из факта о том, что КПД теплового двигателя, рабочим телом которого является газ, не превышает КПД цикла Карно, вовсе (совсем) не следует, что в газе $F_p(E)$ совпадает с $F_m(E)$, т.е. вовсе не следует справедливость формулировки 1.

Формулировки Томсона и Клаузиуса эквивалентны безо всяких условий, т.е. безусловно, [1, с. 135]. Поэтому и формулировка 2 может быть неэквивалентна формулировке 1. Это возможно, например, в газе при отсутствии внешних силовых полей. Очевидно, в этом газе в равновесном состоянии независимо от того, совпадает ли $F_p(E)$ с $F_m(E)$ или нет, распределение $F_p(E)$ и величины n , e и θ не зависят от координат, а градиент температуры равен нулю. Это означает, что в данном случае (в однородном газе) из справедливости формулировки 2 не следует справедливость формулировки 1, т.е. эти формулировки могут быть неэквивалентны. Очевидно, также это означает, что из факта о том, что в однородном газе РГТ равен нулю, вовсе (совсем) не следует, что в газе $F_p(E)$ совпадает с $F_m(E)$, т.е. вовсе не следует справедливость формулировки 1.

Возможность неэквивалентности формулировок 2 и 3 формулировке 1 является следствием того, что формулировка 1 является более общей, чем формулировки 2 и 3, т.к. определение формулировки 1 (совместно с формулой (1.1)) основано на микросостояниях (микропараметрах) системы, а формулировок 2 и 3 – на макросостояниях (макропараметрах) системы, которые представляют собой усреднение микросостояний (очевидно, микросостояния дают более полную информацию о системе, чем макросостояния). Для определения формулировок 2 и 3 требуется понятие температуры, которая, как отмечалось выше, не зависит от вида распределения $F_p(E)$, от которого зависят величины W_p и S_p . Для определения же формулировки 1 понятия температуры не требуется.

3. Условие эквивалентности формулировок

В идеальном одноатомном газе, находящемся в потенциальном (например, гравитационном) поле, имеет место определенная зависимость потенциальной энергии молекулы от координат $U(x, y, z)$. Очевидно, в каждой точке газа температура θ определяется лишь кинетической энергией хаотического движения молекул, т.е. распределением $F_p(E)$, а не величиной U в этой точке. Покажем для этого газа, что распределение молекул по скоростям, а также, следовательно, величины e и θ не зависят от величины U и, следовательно, от координат лишь при распределении $F_m(E)$.

В объеме $dV_o = dx_o dy_o dz_o$, где величина U равна нулю (напомним, что нулевое значение этой величины может быть выбрано произвольно), находится $n_o dV_o$ молекул газа, где n_o – их концентрация. Из этих молекул число молекул, компоненты скоростей которых находятся в интервалах $dv_{ox}, dv_{oy}, dv_{oz}$, определяется равенством:

$$dN(\mathbf{v}_o) = n_o \varphi_o(\mathbf{v}_o) dV_o dv_{ox} dv_{oy} dv_{oz}, \quad (3.1)$$

где $\varphi_o(\mathbf{v}_o)$ – стационарное (равновесное) распределение молекул газа по векторам скоростей в этом объеме dV_o .

Через некоторое время эти молекулы переместятся в пространстве и будут находиться в объеме $dV = dx dy dz$ и в фазовом объеме $dV dv_x dv_y dv_z$ (мы предполагаем, что в газе нет столкновений молекул). Число молекул в этом фазовом объеме определяется равенством:

$$dN(\mathbf{v}) = n \varphi(\mathbf{v}) dV dv_x dv_y dv_z, \quad (3.2)$$

где n – концентрация молекул в объеме dV , $\varphi(\mathbf{v})$ – стационарное (равновесное) распределение молекул по векторам скоростей в этом объеме.

Наличие молекул (3.2) является лишь следствием наличия молекул (3.1). Поэтому

$$dN(\mathbf{v}_o) = dN(\mathbf{v}). \quad (3.3)$$

По теореме Лиувилля элементарные фазовые объемы вдоль фазовой траектории равны:

$$dV_o dv_{ox} dv_{oy} dv_{oz} = dV dv_x dv_y dv_z. \quad (3.4)$$

Подставляя (3.1) и (3.2) в (3.3), учитывая (3.4), имеем:

$$n_o \varphi_o(\mathbf{v}_o) = n \varphi(\mathbf{v}). \quad (3.5)$$

Из закона сохранения энергии следует:

$$v_o^2 = v^2 + a, \quad (3.6)$$

где $a = 2U/m$.

Если $\varphi_o(\mathbf{v}_o) = const$ при $|\mathbf{v}_o| = const$ (равновозможность направлений движения молекул), то из (3.5) видно, что и $\varphi(\mathbf{v}) = const$ при $|\mathbf{v}| = const$. Поэтому в (3.5) можно перейти от векторов скоростей к их модулям, что мы и сделаем. С учетом (3.6) из (3.5) следует:

$$n_o j_o \left(\sqrt{v^2 + a} \right) = n(a) j(a). \quad (3.7)$$

Если распределение не зависит от величины U , т.е. $j(v) = j_o(v)$, то продифференцировав (3.7) по v и по a получим два равенства, из которых имеем:

$$\frac{1}{2vj_o(v)} \frac{dj_o(v)}{dv} = \frac{1}{n(a)} \frac{dn(a)}{da}. \quad (3.8)$$

Левая часть равенства (3.8) зависит лишь от v , а правая – лишь от a . Поскольку эти переменные независимые, то это равенство возможно, если его левая и правая части равны некоторой постоянной величине. При этом решением дифференциального уравнения правой части является формула Больцмана, а левой – распределение Максвелла, что и требовалось показать.

Мы предполагали, что в газе нет межмолекулярных столкновений. В действительности они имеют место. Однако в стационарном (равновесном) состоянии их можно не

учитывать, т.к. в этом состоянии они не изменяют распределения молекул по скоростям, т.е. исчезновение при столкновениях молекул с определенными векторами скоростей компенсируется появлением при столкновениях других молекул с такими же векторами скоростей.

Итак, лишь при одном (максвелловском) распределении молекул по скоростям это распределение и величины ε и θ не зависят от величины U и от координат, а градиент температуры равен нулю, что означает эквивалентность формулировок 1 и 2.

Как известно, при равновозможности направлений, по которым могут двигаться молекулы, распределение их по абсолютным величинам скоростей определяется равенством:

$$f(v) = 4p v^2 \varphi(v). \quad (3.9)$$

Из (3.7) и (3.9) следует:

$$f(v) = (n_o / n) v^2 (v^2 + a)^{-1} f_o \left(\sqrt{v^2 + a} \right), \quad (3.10)$$

где $f_o(v_o)$ – распределение молекул по абсолютным величинам скоростей, которое соответствует распределению $\varphi_o(v_o)$.

Условие нормировки имеет вид:

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = 1. \quad (3.11)$$

Средняя кинетическая энергия молекул, имеющих потенциальную энергию U ,

$$e = \int_0^{\infty} (mv^2 / 2) f(v) dv. \quad (3.12)$$

Подставляя (3.10) в (3.11) и (3.12), после последовательных двух замен переменной $v = (v_o^2 - a)^{1/2}$, $v_o = (2E/m)^{1/2}$, с учетом того, что $f_o(v_o) dv_o = F_o(E) dE$, получим выражения для величин n и ε , зависящих от U , а также от распределения молекул по кинетическим энергиям $F_o(E)$, соответствующего распределению $f_o(v)$:

$$n/n_o = \int_U^{\infty} (E - U)^{1/2} E^{-1/2} F_o(E) dE, \quad (3.13)$$

$$e = (n_o / n) \int_U^{\infty} (E - U)^{3/2} E^{-1/2} F_o(E) dE. \quad (3.14)$$

Несложно показать, что если в (3.13) и (3.14) распределение $F_o(E)$ совпадает с распределением Максвелла, то в газе будет формула Больцмана (барометрическая формула), а величина e не зависит от величины U , т.е. формула Больцмана и независимость величины e (и температуры) от координат является следствием максвелловского распределения молекул по скоростям.

Отметим следующее. Величина e зависит от величины U , которая в однородном поле равна Pz . При увеличении силы P величина e и соответствующая ей температура θ , а также разность температур $\theta - \theta_o$, где θ_o – температура молекул, имеющих нулевую потенциальную энергию, не изменятся, если координату z уменьшить во столько же раз (при этом произведение Pz не изменится). Это означает, что при одном и том же отличии распределения $F_o(E)$ от $F_m(E)$ зависимости $e(z)$ и $\theta(z)$ сжимаются прямо пропорционально действующим на молекулы силам, сохраняя при этом свою форму, а также РГТ может быть увеличен путем увеличения действующих на молекулы сил.

Из (3.13) и (3.14) видно, что если $U(x, y, z) = const$, то величины n и e , а также, следовательно, температура θ не зависят от U и от координат независимо от того, максвелловское распределение $F_o(E)$ или нет. Это означает, что на эквипотенциальной поверхности формулировка 2 неэквивалентна формулировке 1.

Как известно, энтропия является мерой неупорядоченности в системе. Наибольшая неупорядоченность в газе имеет место при распределении $F_m(E)$. Наименьшая неупорядоченность (при равновозможности направлений, по которым могут двигаться молекулы) будет при одинаковых кинетических энергиях молекул, т.е. при распределении, являющимся дельта-функцией Дирака:

$$F_o(E) = d(E - E_o). \quad (3.15)$$

Подставляя (3.15) в (3.14) и учитывая (3.13), имеем: $e = e_o - U$. С учетом (1.2) в однородном поле будет градиент температуры:

$$(\theta_o - \theta)/z = 2P/(3k), \quad (3.16)$$

где P – действующая на молекулу сила, равная mg , где g – ускорение свободного движения.

Несомненно, равновесное распределение (3.15) и соответствующий ему градиент (3.16) в реальном газе невозможны, как и невозможно большое отличие $F_p(E)$ от $F_m(E)$. При малом этом отличии РГТ будет намного меньше градиента (3.16), но из-за эквивалентности формулировок 1 и 2 он будет не равен нулю.

В качестве примера вычислим равновесную разность температур для какого-нибудь распределения. Пусть

$$F_o(E) = A[F_m(E) + B(8p)^{-1/2} E_m^{-5/2} E^{3/2} \exp(-bE/2E_m)], \quad (3.17)$$

где A – нормировочная постоянная, B – параметр, которым задается отличие распределения (3.17) от максвелловского, b – величина, определяемая из равенства средних кинетических энергий молекул при распределениях (3.17) и $F_m(E)$, которое имеет вид:

$$F_m(E) = (2p)^{-1/2} E_m^{-3/2} E^{1/2} \exp(-E/2E_m),$$

где E_m – наиболее вероятная кинетическая энергия.

Несложно показать, что $b = 5/3$, $A = (1 + 0,4183B)^{-1}$. Если $B \ll 1$, то

$$[F_o(E) - F_m(E)]/F_m(E) = B[(2E_m)^{-1} E \exp(-E/3E_m) - 0,4183]. \quad (3.18)$$

Подставляя (3.17) в (3.14) и учитывая (3.13), найдем зависимость $e(U)$. С учетом (1.2), если $B \ll 1$, то искомая равновесная разность температур

$$q_o - q = 0,1859B(U/k) \exp(-2U/3kq_o). \quad (3.19)$$

Например, если $B = 0,001$, то из (3.18) видно, что $(F_o - F_m)/F_m$ порядка 0,01%. Такое малое отличие распределения $F_o(E)$ от $F_m(E)$ находится в пределах погрешностей вышеупомянутых экспериментов с молекулярными пучками по проверке совпадения распределения $F_p(E)$ с распределением $F_m(E)$. Вопрос о возможности в реальных системах отличия $F_p(E)$ от $F_m(E)$ на такую малую величину остается открытым. В однородном поле $U = mgz$. Если $m = 3 \cdot 10^{-26}$ кг (такая масса молекулы воды), $g = 10$ м/с² (такое земное ускорение), $z = 20$ км, $\theta_o = 300$ К, (при этом $mgz/kq_o = 1,4$), то определяемая формулой (3.19) величина $q_o - q = 0,03$ К. При этом величина $(q_o - q)/z = 1,5 \cdot 10^{-6}$ К/м, что намного (на четыре порядка) меньше градиента (3.16), который равен 0,014 К/м.

Итак, для идеального одноатомного газа мы показали, что эквивалентность формулировок 1 и 2 не является безусловной. В поперечном направлении действия на

молекулы потенциальных сил (на эквипотенциальных поверхностях) эти формулировки неэквивалентны. В продольном направлении действия на молекулы этих сил (они приводят к неоднородности газа) эти формулировки эквивалентны. В этом состоит условие эквивалентности этих формулировок.

4. Справедлив ли закон возрастания энтропии?

В том, что энтропия неравновесной адиабатически замкнутой системы возрастает, нет сомнения. Но достигает ли при этом в равновесии энтропия S_p величины S_m , т.е. справедлива ли формулировка 1? Доказательство справедливости этой формулировки сводится к доказательству того, что равновесное распределение атомов (молекул) по скоростям $f_p(v)$ (или по кинетическим энергиям $F_p(E)$) совпадает с наиболее вероятным (максвелловским) распределением $f_m(v)$. В свете того, что энтропия является мерой неупорядоченности в термодинамических системах, вопрос состоит в следующем: имеет ли место в равновесии лишь наибольшая возможная неупорядоченность (абсолютный хаос) или наряду со львиной долей неупорядоченности имеет место и малая доля упорядоченности?

Впервые (1867 г.) распределение $f_m(v)$ было выведено Максвеллом. Этот вывод не является строгим, т.к. связан с принятием упрощающего предположения о независимости событий по декартовым координатным осям, что позволяет вычислить вероятность события в газе путем умножения вероятностей событий по этим осям [3, с. 30]. В действительности, строго говоря, этой статистической независимости событий нет, т.к. при столкновениях молекул друг с другом имеют место динамические закономерности. Например, после столкновения двух молекул в соответствии с законом сохранения энергии кинетическая энергия одной из них не может быть больше их суммарной кинетической энергии. По статистическим, вероятностным же соображениям это возможно. Но закон сохранения энергии не может быть нарушен. В связи с этим по-видимому в реальных системах нет стопроцентной статистической независимости событий и, следовательно, малое отличие распределения $f_p(v)$ от $f_m(v)$ не исключено.

Распределение Максвелла следует из распределения Гиббса [1, с.61; 2, с. 104], которое может быть выведено из предположения, что все микросостояния системы, отвечающие заданному значению ее энергии, равновероятны [2, с. 103]. Это предположение строго не доказано. Из-за наличия в реальных системах не только статистических, но и динамических закономерностей по-видимому равновероятность всех микросостояний является приближенной, т.е. из-за динамических законов (в частности, закона сохранения энергии) не все микросостояния могут быть реализованы с одинаковой вероятностью. В связи с этим малое отличие распределения $f_p(v)$ от $f_m(v)$ не исключено.

Формула Больцмана $S = k \ln W$ распространяется как на равновесное, так и на неравновесное состояния. Поэтому закон возрастания энтропии можно трактовать как естественный переход системы от менее вероятных к более вероятным состояниям. Однако такое статистическое «доказательство» этого закона и вывод на этой основе распределения Максвелла [1, с. 105] нельзя признать убедительным, т.к. выражение для термодинамической вероятности W само основано на некоторых соображениях об априорной равновероятности определенных микросостояний системы [1, с. 140]. Поэтому предпринимались попытки, начиная с Больцмана, обосновать закон возрастания энтропии непосредственно из механических законов. Однако эти попытки не привели к окончательному решению данного вопроса [1, с. 140]. В связи с этим малое отличие вероятности W_p от W_m , т.е. малое отличие распределения $f_p(v)$ от $f_m(v)$, не исключено.

Как известно, термодинамическое равновесие устанавливается в результате межмолекулярного взаимодействия. Больцманом теоретически было показано, что при переходе идеального газа из неравновесного состояния в равновесное в нем в результате

упругих столкновений молекул устанавливается распределение Максвелла [1, с. 385]. Теорию Больцмана (H -теорему) можно рассматривать как доказательство закона возрастания энтропии для идеального газа [1, с. 389]. Однако эта теория основывается не только на законах механики (динамических законах), но и на соображениях, имеющих статистический характер, т.е. в этой теории предполагается, что никакой корреляции скоростей молекул при их столкновениях не происходит, что, вообще говоря, неправильно [1, с. 391]. Это статистическое предположение получило название гипотезы молекулярного хаоса [1, с. 391]. Эта гипотеза, строго говоря, неправильна. Поэтому малое отличие распределения $f_p(v)$ от $f_m(v)$ не исключено.

Итак, в связи с тем, что в термодинамических системах имеют место не только статистические, но и динамические закономерности, в равновесных системах наряду со львиной долей неупорядоченности (она обусловлена статистическими законами) имеет место и малая доля упорядоченности (она обусловлена динамическими законами). В связи с этим малое отличие распределения $f_p(v)$ от $f_m(v)$ возможно, т.е. малое нефлуктуационное нарушение формулировки 1 возможно. В этом состоит первая гипотеза о возможности этого нарушения.

Одним из предположений теории Больцмана является то, что молекулы представляются как твердые упругие шары, т.е. предполагается, что в газе имеют место только упругие столкновения молекул [3, с. 51]. В действительности, строго говоря, наряду с упругими имеют место и неупругие столкновения, приводящие к тепловому излучению. Предположим, что в газе имеют место только упругие молекулярные столкновения, в результате которых в равновесии имеет место распределение Максвелла. После «включения» неупругих столкновений вследствие излучения и поглощения теплового излучения (фотонов) преимущественно кинетическая энергия быстрых («горячих») молекул будет уменьшаться, а медленных («холодных») – увеличиваться. Это будет приводить к уменьшению доли быстрых и медленных молекул и соответствующему увеличению доли молекул со средними скоростями, вследствие чего распределение $f_p(v)$ будет несколько отличаться от $f_m(v)$. Эти соображения следует рассматривать как вторую гипотезу о том, что неупругие столкновения молекул приводят к некоторому малому отличию распределения $f_p(v)$ от распределения $f_m(v)$, т.е. к малому нефлуктуационному нарушению формулировки 1.

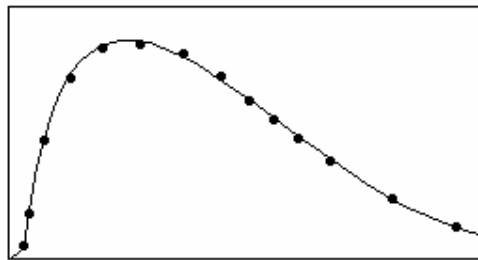


Рис. 1. Сплошной линией показано распределение по Максвеллу, а кружочками нанесены опытные данные Эстермана, Симпсона и Штерна [Ф. Морс, Теплофизика. М. 1968, с. 160].

Из рис.1 видно, что в эксперименте Эстермана, Симпсона и Штерна подтверждение совпадения равновесного распределения молекул по скоростям с распределением Максвелла является грубым, т.к. относительная погрешность этого совпадения порядка 1%. Это большая погрешность. Для сравнения отметим, что на рисунке такого масштаба распределение (3.17) при $B = 0,001$ не сливалось бы с распределением Максвелла при толщине линий менее 0,01 мм. Также экспериментальные данные имеются не для всего диапазона возможных скоростей молекул (реально этот диапазон имеет пределы от нуля

до приблизительно шести наиболее вероятных скоростей), а также отсутствуют данные в промежутках между экспериментальными точками (кружочками).

Однако можно рассуждать иначе. Предположим, что данные этого эксперимента истинные. Тогда кривая, проведенная по кружочкам, соответствует равновесному распределению молекул по скоростям, несовпадение которого с распределением Максвелла порядка 1%. Это означает, что нефлуктуационное нарушение формулировки 1 имеет место. При этом, как мы показали, вдоль направления действия на молекулы потенциальных сил будет нарушение и формулировки 2, т.е. РГТ будет не равен нулю и в равновесном состоянии в разных местах (например, газа) температуры будут разными. Также будет нарушение и формулировки 3, т.к. на основе этой разности температур можно было бы создать по крайней мере маломощное периодически действующее устройство, которое полностью превращало бы в работу передаваемую ему теплоту.

Таким образом, в настоящее время ни теоретически, ни экспериментально не показано, что малого нефлуктуационного нарушения закона возрастания энтропии нет, вопрос о возможности этого нарушения остается открытым.

5. Метод проверки закона возрастания энтропии

Как отмечалось выше, распределение $F_p(E)$ должно быть распределением $F_m(E)$ не только для идеального одноатомного газа, но и для атомов, молекул реальных газов, жидких и твердых тел независимо от рода взаимодействия атомов, молекул в этих телах или рода внешнего поля. В связи с этим вышеполученное условие эквивалентности формулировок 1 и 2 будет таким же и для этих тел. При этом силами, обеспечивающими эквивалентность этих формулировок, могут быть земные гравитационные силы, центробежные силы (во вращающемся в центрифуге газе), межмолекулярные силы (в системе сосуществующих фаз).

Поскольку в отличие от энтропии и термодинамической вероятности температура является измеряемой величиной, то экспериментальная проверка формулировки 1 может быть заменена проверкой формулировки 2, если условие эквивалентности этих формулировок выполняется, т.е. формулировка 1 может быть проверена путем проверки равенства нулю равновесного градиента температуры вдоль направления действия на молекулы потенциальных сил. В этом состоит предлагаемый метод (способ исследования объекта, способ установления истины) проверки закона возрастания энтропии.

Экспериментальные исследования этим методом могут дать ответ на вопрос о совпадении в целом (одновременно для всего диапазона возможных кинетических энергий молекул) распределения $F_p(E)$ с распределением $F_m(E)$. Такую проверку совпадения этих распределений, очевидно, можно назвать интегральной, в отличие от этой проверки в вышеупомянутых экспериментах с молекулярными пучками, которую можно назвать дифференциальной.

Как было выше показано для идеального одноатомного газа, при одном и том же отличии распределения $F_o(E)$ от $F_m(E)$ РГТ увеличивается с увеличением действующих на молекулы сил. В связи с этим межмолекулярные силы предпочтительнее гравитационных и центробежных сил.

Рассмотрим сосуществующие, например, жидкую и газовую фазы, т.е. жидкость и насыщенный пар. Эта система состоит из трех частей: жидкой фазы, газовой фазы и межфазной области. Каждая из фаз однородна. Большая неоднородность имеет место в тонкой межфазной области, толщина d которой порядка расстояния действия межмолекулярных сил, $d \sim 3 \cdot 10^{-10}$ м. Малая ее толщина является следствием того, что в ней на молекулу в среднем действует большая сила. Эта сила порядка $U/d \approx mr/d$, где U – величина изменения потенциальной энергии молекулы, перешедшей из одной фазы в

другую, m – масса молекулы, r – удельная теплота фазового перехода. Для сравнения отметим, что, например, для воды при температуре 300 К эта сила порядка $2 \cdot 10^{-10}$ Н, что приблизительно на 15 порядков больше силы, действующей на молекулу воды в земном гравитационном поле. Подставляя эту силу в (3.16), получим градиент: $\sim 10^{13}$ К/м.

Независимо от того, имеет место нарушение формулировки 1 или нет, из-за однородности каждой из фаз в них не будет макроскопического проявления этого нарушения, т.е. в равновесном состоянии в разных местах одного и того же однородного тела (фазы) термометр будет показывать одинаковую температуру. При наличии нефлуктуационного нарушения формулировки 1 в межфазной области (она неоднородная) будет нарушение и формулировки 2, т.к. в этой области условие эквивалентности этих формулировок выполняется. В этой области РГТ будет не равен нулю. Он будет приводить к отличному от нуля равновесному перепаду температур фаз D . При этом малой величине D соответствует большой РГТ, при котором и только при котором в межфазной области от одной фазы к другой нет потока теплоты. Например, если $D = 3 \cdot 10^{-3}$ К (для различных веществ при различных температурах – в пределах от температуры тройной точки до критической температуры – невозможность такого малого и менее перепада экспериментально не показана, т.е. экспериментального доказательства справедливости формулировки 2 в диапазоне перепадов температур фаз от нуля до приблизительно 0,003 К в настоящее время нет), то в межфазной области РГТ $D/d \sim 10^7$ К/м. Хотя этот РГТ большой, он на много порядков меньше градиента (3.16), что соответствует малой величине нефлуктуационного нарушения (если оно имеет место) формулировки 1.

6. О фазовом равновесии

Молекулы газовой фазы могут не только переходить в жидкую фазу («прилипнуть» к жидкости), но и отражаться от поверхностных молекул жидкой фазы [2, с. 313]. Оценим долю отражающихся молекул.

Коэффициент отражения R молекул газовой фазы от молекул жидкой фазы равен отношению числа отраженных молекул к числу падающих на поверхность жидкости молекул газовой фазы. Коэффициент перехода D молекул газовой фазы в жидкую фазу равен отношению числа переходящих в жидкую фазу молекул к числу падающих на поверхность жидкости молекул газовой фазы.

При распределении $F_m(E)$ число молекул газа, проходящих через единицу площади за единицу времени, определяется равенством [2, с.140]:

$$n = n \sqrt{kT / (2 p m)}. \quad (6.1)$$

Концентрация молекул газовой фазы n_I равна сумме концентраций молекул, обусловленных переходом из одной фазы в другую n_{IB} и отражением от жидкой фазы n_{IO} :

$$n_I = n_{IB} + n_{IO}. \quad (6.2)$$

Из (6.1) видно, что величины R и D равны отношениям соответствующих концентраций:

$$R = n_{IO} / n_I; \quad D = n_{IB} / n_I. \quad (6.3)$$

Из (6.2) и (6.3) следует, что $R + D = 1$, а также

$$n_{IB} = n_I (1 - R). \quad (6.4)$$

Как и в идеальном газе, находящемся в потенциальном поле, при распределении $F_m(E)$ концентрация n_{IB} определяется формулой Больцмана:

$$n_{IB} = n_0 \exp(-U / kT), \quad (6.5)$$

где n_0 – концентрация молекул в жидкой фазе, где потенциальная энергия молекулы U равна нулю.

Будем предполагать, что если концентрация n_0 равна концентрации молекул жидкой фазы n_2 , то величина U равна величине изменения потенциальной энергии U_1 молекулы, перешедшей из одной фазы в другую:

$$U_1 = m g = m (r - h) = m [r - p(v_1 - v_2)],$$

где r – удельная теплота фазового перехода, равная сумме удельных внутренней g и внешней h теплот фазового перехода, p – давление в системе, v_1, v_2 – удельные объемы газовой и жидкой фаз. С учетом этого из (6.4) и (6.5) следует:

$$n_1(1 - R) = n_2 \exp(-U_1/kT).$$

Из этого равенства может быть вычислена величина R , если остальные известны. Например, для воды при температурах 50, 100, 200, 300, 350 °С величины R соответственно равны 0,9962; 0,9913; 0,963; 0,85; 0,66. Эти числа показывают, что доля отражающихся молекул может быть большой, она уменьшается при увеличении температуры.

Если малое нефлуктуационное нарушение формулировки 1 имеет место, то по-видимому действуют два противоборствующих процесса: молекулы, переходящие из одной фазы в другую, устанавливают некоторый перепад температур фаз, а отражающиеся молекулы выравнивают температуры фаз. В результате этого величина равновесного перепада температур фаз будет меньше, чем если бы этого отражения молекул не было, но этот перепад будет не равен нулю.

7. Перепад температур фаз при кипении жидкостей

Возможен ли перепад температур фаз, если их энтропия заведомо меньше S_m , т.е. возможен ли этот перепад в неравновесном состоянии? Этот перепад имеет место при кипении жидкостей. При этом при переходе из одной фазы в другую температура изменяется скачком. Например, при кипении воды этот скачок порядка 0,5 К [5, с. 286] (см. рис. 2). Объяснение этого перепада может быть следующим. В неравновесном состоянии энтропия и термодинамическая вероятность меньше S_m и W_m соответственно, а

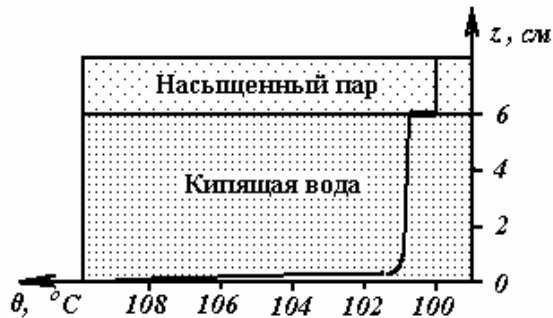


Рис. 2. Характер изменения температуры θ при кипении воды в зависимости от расстояния z от поверхности подогрева.

распределение молекул по скоростям отлично от $f_m(v)$. При этом отличии в межфазной области распределение молекул по скоростям и, следовательно, величины ϵ и θ зависят от величины U (от координаты, перпендикулярной поверхности жидкости), т.к., как мы показали, распределение молекул по скоростям не зависит от U лишь при распределении $f_m(v)$. Из-за малости толщины межфазной области это и приводит к перепаду температур фаз. Если это объяснение правильное, то этот факт подтверждает возможность проявления нарушения (если оно имеет место) формулировки 1 перепадом температур фаз.

Впрочем, возможно и другое объяснение перепада температур фаз при кипении жидкости. Это объяснение может быть следующим. При кипении пузырьки пара в жидкости поднимаются и доходят к поверхности жидкости. При соприкосновении пузырька пара с этой поверхностью вблизи верхней части пузырька образуется тонкий

слой жидкости, который вырывается в газовую фазу этим пузырьком, выходящим из жидкой фазы. В результате этого в газовой фазе появляются капельки жидкости. Равновесное давление над искривленной (сферической) поверхностью капельки жидкости значительно больше, чем над плоской поверхностью жидкости. Поэтому эти капельки интенсивно испаряются. При этом пар охлаждается, что и приводит к перепаду температур фаз.

По-видимому перепад температур фаз при кипении жидкости является следствием суммарного действия этих двух эффектов.

8. Фазы, находящиеся в сосуде

На рис. 3 показаны жидкая и газовая фазы, находящиеся в герметичном адиабатически изолированном цилиндрическом сосуде, высота которого значительно меньше его диаметра основания (на рис. адиабатическая оболочка не показана). В этой системе неоднородности имеют место как в межфазной области, так и в местах контакта фаз со стенками (жидкость-стенка, пар-стенка). Поэтому возможен не только равновесный перепад температур фаз $D = \theta_1 - \theta_2$, но в принципе могут быть и равновесные перепады температур фаз и стенок. Рассмотрим случай, когда в местах контакта фаз со стенками скачков температуры нет. По-видимому этот случай возможен, т.к. молекулы фаз не переходят в стенки.

Поскольку толщина межфазной области намного меньше толщины фаз, то в ней равновесное состояние устанавливается намного быстрее, чем в фазах. Поэтому вблизи границы раздела фаз на всей площади этого раздела разность температур фаз будет одинаковой и равной D .

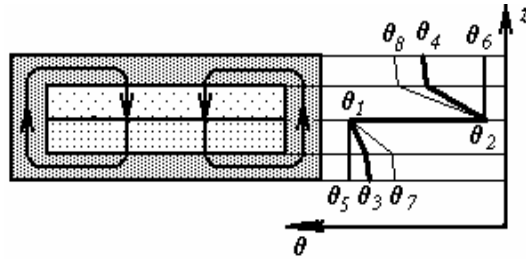


Рис. 3. Фазы, находящиеся в сосуде.

В данной термодинамической системе действуют два противоборствующих процесса: с одной стороны, разность температур нижней и верхней стенок стремится к величине D , а с другой стороны, температура стенок выравнивается вследствие их однородности. В результате установится нечто среднее: будет некоторая зависимость температуры от координаты, показанная на рис. 3, и некоторая разность температур нижней и верхней стенок $\theta_3 - \theta_4$. Особенностью этой зависимости является то, что при переходе из одной фазы в другую из-за малой толщины межфазной области температура изменяется скачком (точнее, практически скачком, т.к. толщина межфазной области хотя и очень мала, но все же не равна нулю). Величина $\theta_3 - \theta_4$ меньше величины D , а в центральной части сосуда она больше, чем около боковых стенок сосуда. При этом в фазах и стенках сосуда установятся отличные от нуля градиенты температуры и неубывающие во времени потоки теплоты, показанные на рис. 3 линиями со стрелками, циркулирующие от более нагретых мест к менее нагретым.

Фазы и стенки сосуда составляют термическую цепь, которая аналогична электрической цепи. Сила потока теплоты и сила электрического тока определяются формулами:

$$G = Q/t = D\theta/Z = I S D\theta/l,$$

$$I = q/t = DU/R = g S DU/l,$$

где Q – количество теплоты, q – количество электрического заряда, t – время, l – длина проводника теплоты (электричества), S – его площадь поперечного сечения, I – коэффициент теплопроводности, g – удельная электропроводимость, $D\theta$ – разность температур, DU – разность электрических потенциалов, R – электрическое сопротивление, Z – термическое сопротивление, определяемое формулой: $Z = l / (I S)$.

Из этих равенств видно, что величины G , Q , $D\theta$, I , Z являются аналогами величин I , q , DU , g , R соответственно. Равновесный перепад температур фаз D (если он не равен нулю) является аналогом электродвижущей силы и может быть назван термодвижущей «силой», которая и приводит в движение теплоту в термической цепи.

Если термическое сопротивление боковых стенок сосуда стремится к бесконечности, т.е. либо их коэффициент теплопроводности, либо их толщина стремится к нулю, то разность температур нижней и верхней стенок стремится к величине $\theta_5 - \theta_6$, равной величине D (см. рис. 3). При этом в фазах градиенты температуры равны нулю, а потоков теплоты не будет. Это состояние представляет собой разомкнутую термическую цепь. Если термическое сопротивление стенок (боковых, нижней и верхней) стремится к нулю, то разность температур нижней и верхней стенок стремится к величине $\theta_7 - \theta_8$, равной нулю (см. рис. 3). При этом в фазах градиенты температуры будут наибольшими, а также будут наибольшими потоки теплоты. Это состояние представляет собой короткозамкнутую термическую цепь.

Из рис. 3 видно, что переход теплоты по фазам приводит к некоторой разности температур нижней и верхней стенок, а по стенкам (нижней, верхней и боковым) – к выравниванию температур этих стенок. Поэтому для увеличения разности температур этих стенок нужно термосопротивления фаз уменьшать, а стенок (нижней и верхней в радиальном направлении и боковых) – увеличивать.

Расчитаем термические сопротивления разных участков термической цепи, показанной на рис. 3.

Термосопротивление жидкой Z_1 и газовой Z_2 фаз

$$Z_1 = l_1 / (I_1 S_1) = l_1 / (I_1 p R^2),$$

$$Z_2 = l_2 / (I_2 S_2) = l_2 / (I_2 p R^2),$$

где l_1 , l_2 , I_1 , I_2 – толщины и коэффициенты теплопроводности жидкой и газовой фаз соответственно, R – радиус цилиндрического сосуда.

Термосопротивление боковых стенок

$$Z_3 = l_3 / (I_3 S_3) = l_3 / (I_3 2 p R a),$$

где l_3 , I_3 , a – высота, коэффициент теплопроводности и толщина боковых стенок.

Термосопротивление кольцевого участка нижней (верхней) стенки от некоторого радиуса r до $r + dr$

$$dZ_4 = dr / (I_4 2 p r b),$$

где b , I_4 – толщина и коэффициент теплопроводности нижней (верхней) стенки. Интегрируя это выражение, несложно показать, что в радиальном направлении термосопротивление участка нижней (верхней) стенки от радиуса r до радиуса R будет:

$$Z_4 = [\ln (R/r)] / (2 p I_4 b).$$

Из этой формулы видно, что при стремлении r к нулю величина Z_4 стремится к бесконечности. Это означает, что на оси цилиндрического сосуда разность температур нижней и верхней стенок равна D .

Термосопротивление нижней (верхней) стенки вдоль оси цилиндрического сосуда

$$Z_5 = l_5 / (I_4 S) = b / (I_4 p R^2).$$

Термосопротивление межфазной области

$$Z_6 = l_6 / (I_6 S_6) = l_6 / (I_6 p R^2),$$

где l_6 , I_6 – толщина и коэффициент теплопроводности межфазной области.

Межфазная область является чем-то средним между жидкостью и насыщенным паром. Поэтому величина l_6 находится в пределах между величинами l_1 и l_2 . Поскольку величина l_6 намного меньше толщины фаз, то величина Z_6 намного меньше термосопротивлений фаз и ею можно пренебречь.

Приведем численную оценку. Пусть материалом стенок (нижней, верхней и боковых) сосуда является стекло толщиной $a = b = 1$ мм. Для стекла $I_3 = I_4 = 0,8$ Вт/(м·К). Пусть площадь нижней (верхней) стенки равна $0,01$ м² ($R = 5,6$ см), а в сосуде находится ацетон, для которого $I_1 = 0,16$ Вт/(м·К), $I_2 = 0,02$ Вт/(м·К). Пусть $l_1 = l_2 = 1$ мм. $l_3 = l_4 = 2a = 4$ мм. Тогда $Z_1 = 0,63$ К/Вт, $Z_2 = 5$ К/Вт, $Z_3 = 14$ К/Вт. Если отношение R/r равно 1,05; 1,1; 1,25; 1,5, то величина Z_4 соответственно равна 9,8; 19; 44; 88 К/Вт. Эти расчеты показывают, что термосопротивление фаз $Z_1 + Z_2$ может быть существенно меньше термосопротивления стенок $Z_3 + Z_4$ и, следовательно, разность температур нижней и верхней стенок на значительной их площади может быть близкой к величине D .

9. Экспериментальная методика

Возможны различные экспериментальные методики оценки величины D . В частности, возможно непосредственное измерение температуры в фазах и определение зависимости температуры от координаты (см. рис. 3). Мы опишем одну из методик, схема которой показана на рис. 4.

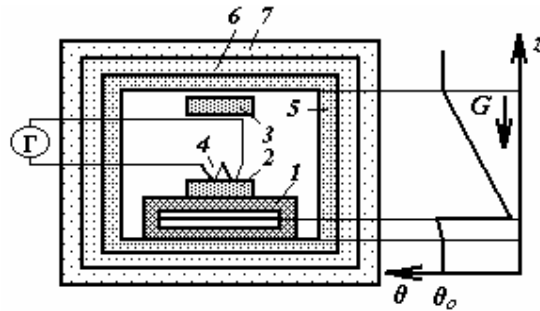


Рис. 4. Схема методики.

Сосуд 1 с фазами находится в прочном герметичном корпусе 5, стенки которого хорошо проводят теплоту. Давление в системе сосуществующих фаз, находящихся в сосуде 1, может быть равно десяткам и сотням атмосфер, т.е. оно может быть намного больше атмосферного давления. Поэтому для обеспечения сохранности сосуда 1 давление (например, воздуха) внутри корпуса 5 должно быть равно давлению в сосуде 1.

Температура стенок корпуса 5 должна быть одинаковой и постоянной во времени. Это в некоторой степени достигается с помощью термостата 7, обеспечивающего высокую стабильность температуры θ_0 (нестабильность температуры порядка 0,01 К).

Корпус 5 окружен оболочкой 6, материал которой имеет малый коэффициент теплопроводности s . Эта оболочка предназначена для уменьшения амплитуды колебаний температуры стенок корпуса 5 и того, что в нем содержится (эти колебания являются следствием возможных колебаний температуры в термостате 7).

Если на поверхности полубесконечной среды имеют место синусоидальные колебания температуры с периодом η и амплитудой A_0 , то в этой среде на расстоянии x от ее поверхности возникнут синусоидальные колебания с тем же периодом и амплитудой A , которая определяется формулой [6, с. 246]:

$$A = A_o \exp\left(-x \sqrt{\frac{\rho}{ch}}\right)$$

Например, если $A/A_o = 1 \cdot 10^{-4}$, $c = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ (такая величина c для воды), $\eta = 5$ часов, то из этой формулы следует, что $x = 24$ см.

Оболочка 6 не является полубесконечной средой. Поэтому по этой формуле можно лишь оценить величину, на которую амплитуда колебаний температуры корпуса 5 меньше, чем в термостате 7. Это уменьшение амплитуды может быть равно нескольким порядкам.

Итак, для малых периодов η с помощью термостата 7, оболочки 6 и самого корпуса 5 может быть обеспечена одинаковость и постоянство во времени температур нижней и верхней стенок корпуса 5 с высокой точностью. Колебания температуры с большими периодами η могут проходить через оболочку 6 от термостата 7 к корпусу 5, что будет вносить случайную погрешность в измерения разности температур внутри корпуса 5. Эта погрешность может быть уменьшена путем многократных измерений. Очевидно, колебания температуры с большими периодами η могут изменять абсолютное значение температуры внутри корпуса 5, но они не изменят характер зависимости температуры от координаты $\theta(z)$, при которой в принципе может наблюдаться перепад D температур фаз, т.е. такие колебания не влияют на результаты эксперимента по оценке величины D в сосуде 1.

При проведении температурных измерений нужно учитывать время установления равновесного состояния. Количественной характеристикой установления равновесия является время релаксации (т.е. время, за которое отклонение температуры от равновесного ее значения уменьшается в e раз), которое определяется формулой [5, с. 633]: $\tau \approx L^2 / \chi$, где L – характерное расстояние (например, размер тела), χ – коэффициент температуропроводности, $\chi = \lambda/(\rho c)$, где λ – коэффициент теплопроводности тела, ρ – его плотность, c – его удельная теплоемкость.

Например, если оболочкой 6 является вода ($\chi = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$), то при ее толщине $L = 0,2$ м величина $\tau \approx 3,6$ суток. Этот расчет показывает, что время установления равновесия (стационарного состояния) может быть большим. Для азота при нормальных условиях $\chi = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$. Если при этом $L = 0,2$ м, то $\tau \approx 24$ минуты, что намного меньше, чем в воде.

Если в сосуде 1 имеет место перепад температур фаз, то приблизительная зависимость температуры θ от вертикальной координаты z вдоль оси цилиндрических сосудов 1 и 5 будет такой, как показано на рис. 4. При этом от верхней до нижней стенки корпуса 5 установится некоторая сила G потока теплоты. Как видно из рис. 4, проверка равенства нулю равновесного перепада температур фаз в сосуде 1 может быть заменена проверкой равенства нулю разности температур верхней стенки сосуда 1 и верхней стенки корпуса 5. Эта разность температур может быть измерена с помощью батареи термопар 4 (толщина этой батареи равна один-два миллиметра), гальванометра Γ (вместо него может быть другой высокочувствительный электроизмерительный прибор) и термоконденсатора, пластинами которого являются тела 2 и 3. Пластина 2 расположена на верхней стенке сосуда 1. На ней расположена батарея термопар 4, нижние спаи которой находятся в тепловом контакте с пластиной 2. Пластина 3 может перемещаться в вертикальном направлении от верхней стенки корпуса 5 до верхних спаев батареи термопар 4.

Разность температур измеряется следующим образом. Вначале пластина 3 находится в контакте с верхней стенкой корпуса 5 и выдерживается достаточное время (около двух-десяти часов) для установления стационарного состояния внутри корпуса 5. Затем пластина 3 опускается на верхние спаи батареи термопар. Если температуры пластин 2 и 3 разные, то некоторое время (порядка пяти-десяти минут, пока не выравняются

температуры пластин термоконденсатора) будет разность температур нижних и верхних спаев батареи термопар и, следовательно, в электрической цепи будет протекать ток, измеряемый гальванометром Г. Если многократные измерения покажут, что ток протекает лишь в одном направлении, то разность температур имеет место. Если в сосуде 1 сосуществующих фаз нет, то эта разность температур должна быть равна нулю. Также если вместо одного сосуда 1 взять два (или более) последовательно соединенных сосуда, т.е. если эти сосуды поставить друг на друга, то при наличии равновесного перепада температур фаз разность температур и измеряемый гальванометром Г ток будут увеличиваться.

Электродвижущая сила, получаемая от батареи термопар, определяется равенством: $E = n\alpha\Delta\theta$, где n – число последовательно соединенных термо-пар, α – коэффициент термоэлектродвижущей силы, $\Delta\theta$ – разность температур спаев термопар.

Например, если $n = 1 \cdot 10^4$, $\alpha = 70$ мкВ/К (такая величина α для термопары хромель-копель), $\Delta\theta = 1 \cdot 10^{-6}$ К. Тогда $E = 7 \cdot 10^{-7}$ В. Такая величина разности потенциалов может быть измерена и, следовательно, в этом эксперименте может быть измерена разность температур порядка 10^{-6} К.

Из-за очень малой толщины межфазной области высота сосуда 1 может быть малой. Если экспериментально будет показано, что перепад температур фаз имеет место, то последовательным соединением большого числа таких сосудов разность температур, получаемая от них, может быть намного увеличена и на ее основе (используя крайний более нагретый сосуд в качестве нагревателя, а крайний менее нагретый сосуд в качестве холодильника) можно было бы создать периодически действующее устройство, которое полностью превращало бы в работу передаваемую ему теплоту. По-видимому мощность этого устройства (двигателя) может быть малой. Однако при этом без экспериментальных исследований невозможно дать гарантию о невозможности создания этого устройства большой мощности.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Независимость давления от вида распределения

Независимость давления газа от вида (максвелловский он или нет) распределения молекул по кинетическим энергиям (по скоростям) может быть показана также следующим образом.

В элементарной кинетической теории газов на основе механических законов показывается, что если в газе изотропное распределение молекул по скоростям $f(v)$ таково, что скорости молекул одинаковы, т.е. это распределение является дельта-функцией, то давление газа

$$p = (1/3) n m v^2, \quad (1)$$

где n – концентрация молекул газа, m – масса молекулы газа [4, с. 335].

При некотором распределении $f(v)$ (мы предполагаем, что его вид может быть любым, не обязательно максвелловским) число молекул со скоростями в пределах от v до $v + dv$ из общего их числа N в объеме V определяется равенством: $dN = N f(v) dv$. Концентрация этих молекул

$$dn = dN/V = (N/V) f(v) dv = n f(v) dv.$$

Из (1) следует, что от этих молекул будет давление в газе

$$dp = (1/3) m v^2 dn = (1/3) m v^2 n f(v) dv.$$

Интегрируя это выражение по всевозможным скоростям, получим давление газа:

$$p = (2/3)n \int_0^{\infty} (mv^2/2) f(v) dv = (2/3)ne, \quad (2)$$

где мы учли известное выражение для средней кинетической энергии молекул e .

Из (2) видно, что давление газа зависит от величин n и e , но оно не зависит от вида (максвелловский он или нет) распределения $f(v)$, т.к. оно входит в подынтегральное выражение, т.е. при одной и той же средней кинетической энергии молекул давление не зависит от распределения молекул по скоростям (по кинетическим энергиям).

О равенстве фазовых объемов

Равенство (3.4) также может быть получено следующим образом.

Пусть для простоты потенциальное поле однородное и ось z направлена вдоль его силовых линий. При этом, очевидно:

$$dx_o = dx; \quad dy_o = dy; \quad dv_{ox} = dv_x; \quad dv_{oy} = dv_y; \quad (1)$$

$$v_{oz}^2 = v_z^2 + 2U/m. \quad (2)$$

Продифференцировав (2), получим:

$$v_{oz} dv_{oz} = v_z dv_z. \quad (3)$$

От $z = 0$ до $z = h$ молекулы (3.1) переместятся за некоторое время t , которое, очевидно, равно времени перемещения этих молекул от $z = dz_o$ до $z = h + dz$. От $z = 0$ до $z = h + dz$ молекула переместится за некоторое время t_1 , которое, с одной стороны,

$$t_1 = dt_o + t = dz_o / v_{oz} + t, \quad (4)$$

а также, с другой стороны,

$$t_1 = t + dt = t + dz / v_z. \quad (5)$$

Из (1), (3), (4), (5) следует (3.4), что и требовалось получить.

Вывод формул (3.9), (3.18), (3.19)

В пространстве скоростей молекул (их общее число равно N) число концов векторов скоростей, компоненты которых находятся в интервалах dv_x , dv_y , dv_z , определяется равенством:

$$dN(v) = N j(v) dv_x dv_y dv_z,$$

где мы предполагаем, что распределение $j(v)$ изотропное, т.е. оно зависит лишь от модуля вектора скорости и не зависит от направления этого вектора.

Плотность этих концов векторов равна их числу, деленному на занимаемый ими объем, т.е.

$$\frac{dN(v)}{dv_x dv_y dv_z} = N j(v).$$

При изотропном распределении молекул по скоростям для нахождения числа молекул со скоростями в пределах от v до $v+dv$ (это число определяется равенством $dN = N f(v) dv$) нужно плотность умножить на объем шарового слоя, который равен $4\pi v^2 dv$:

$$dN(v) = N j(v) 4\pi v^2 dv = N f(v) dv.$$

Отсюда следует формула (3.9), которую и требовалось получить.

Очевидно:

$$dN(v) = N f(v) dv = N F(E) dE = dN(E).$$

Отсюда следует: $f(v) dv = F(E) dE$.

Распределение Максвелла имеет вид:

$$F_m(E) = 2p^{-1/2} E_1^{-3/2} E^{1/2} \exp(-E/E_1),$$

где $E_1 = kT$.

Если производную по E этого выражения приравнять нулю, то найдем связь между наиболее вероятной кинетической энергией E_m и E_1 : $E_1 = 2 E_m$.

Очевидно:

$$F_m(E)dE = \frac{2}{\sqrt{p}} \left(\frac{E}{E_1} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E}{E_1}\right) d\left(\frac{E}{E_1}\right) = \frac{2\sqrt{x}}{\sqrt{p}} \exp(-x) dx = F_m(x) dx,$$

где $x = E/E_1$, $F_m(x)$ – распределение Максвелла в зависимости от относительной кинетической энергии x .

В зависимости от x распределение (3.17) имеет вид:

$$F_o(x) = A \left[F_m(x) + 2p^{-1/2} Bx^{3/2} \exp(-bx) \right] = A [F_m(x) + BF_1(x)],$$

где $F_1(x) = 2p^{-1/2} x^{3/2} \exp(-bx)$.

Очевидно: $F_o(E)dE = F_o(x)dx$. С учетом этого и (3.13) из (3.14) следует:

$$e = \frac{E_1 \int_y^\infty (x-y)^{3/2} x^{-1/2} F_o(x) dx}{\int_y^\infty (x-y)^{1/2} x^{-1/2} F_o(x) dx} = \frac{E_1(I_1 + BI_3)}{I_2 + BI_4},$$

где $y = U/E_1$,

$$I_1 = \int_y^\infty (x-y)^{3/2} x^{-1/2} F_m(x) dx = (3/2) \exp(-y);$$

$$I_2 = \int_y^\infty (x-y)^{1/2} x^{-1/2} F_m(x) dx = \exp(-y);$$

$$I_3 = \int_y^\infty (x-y)^{3/2} x^{-1/2} F_1(x) dx = (3/2)b^{-5/2} y \exp(-by) + (15/4)b^{-7/2} \exp(-by);$$

$$I_4 = \int_y^\infty (x-y)^{1/2} x^{-1/2} F_1(x) dx = b^{-3/2} y \exp(-by) + (3/2)b^{-5/2} \exp(-by).$$

Интегралы I_1 , I_2 , I_3 , I_4 сводятся к табличным путем замены переменной $x = y+t$.

После деления числителя и знаменателя на $\exp(-y)$ имеем:

$$e = \frac{3E_1}{2} \frac{1 + Ba}{1 + Bb},$$

где $a = b^{-5/2} y \exp(-2y/3) + (5/2)b^{-7/2} \exp(-2y/3)$,

$$b = b^{-3/2} y \exp(-2y/3) + (3/2)b^{-5/2} \exp(-2y/3).$$

Если $y = 0$, т.е. $U = 0$, то при этом средняя кинетическая энергия

$$e_o = \frac{3E_1}{2} \frac{1 + (5/2)Bb^{-7/2}}{1 + (3/2)Bb^{-5/2}}.$$

Если и $B = 0$ (при этом $F_o(E) = F_m(E)$), то $e_{om} = (3/2)E_1$.

Из равенства $e_o = e_{om}$ следует, что $b = 5/3$.

Величина E_1 является параметром распределения $F_o(x)$, она не зависит от U . С учетом (1.2) имеем: $e_o = (3/2)kq_o = (3/2)E_1$, т.е. $E_1 = kq_o$, где q_o -- температура в местах, где $U = 0$.

Величины $b^{-3/2}, b^{-5/2}, b^{-7/2}$, а так же $\exp(-2y/3)$ меньше единицы. Функция $y(y) = y \exp(-2y/3)$ имеет максимум при $y = 3/2$, который равен $3/(2e)$. Этот максимум меньше единицы. Поэтому $y(y) < 1$. Это означает, что если $B \ll 1$, то $Ba \ll 1, Bb \ll 1$,

$$(1 + B\beta)^{-1} \approx 1 - B\beta,$$

а также, пренебрегая членом высшего порядка малости, имеем:

$$\begin{aligned} e &= (3E_1/2)(1 + Ba - Bb) = \\ &= \frac{3E_1}{2} \left[1 + Bb^{-3/2} \left(\frac{y}{b} + \frac{5}{2b^2} - y - \frac{3}{2b} \right) \exp\left(-\frac{2y}{3}\right) \right] = \frac{3E_1}{2} \left[1 - \frac{2}{5} \left(\frac{3}{5} \right)^{3/2} B y \exp\left(-\frac{2y}{3}\right) \right]. \end{aligned}$$

Поскольку $e_o = 3E_1/2$, то

$$e_o - e = (3/5)^{5/2} BU \exp(-2U/3E_1).$$

Из этого равенства, учитывая (1.2), находим разность температур:

$$q_o - q = (2/3)(3/5)^{5/2} B(U/k) \exp(-2U/3E_1) = 0,1859B(U/k) \exp(-2U/3kq_o),$$

что и требовалось получить.

Условие нормировки имеет вид:

$$\int_0^{\infty} F_o(x) dx = 1.$$

Из этого условия имеем:

$$1/A = \int_0^{\infty} F_m(x) dx + B \int_0^{\infty} F_1(x) dx = 1 + (3/2)(5/3)^{-5/2} B = 1 + 0,4183B,$$

где мы учли, что первый интеграл равен I_2 при $y = 0$, а второй интеграл равен I_4 при $y = 0$.

Отсюда следует, что если $B \ll 1$, то $A = (1 + 0,4183B)^{-1} \approx 1 - 0,4183B$.

Учитывая то, что $F(E)dE = F(x)dx$, имеем:

$$\begin{aligned} \frac{F_o(E) - F_m(E)}{F_m(E)} &= \frac{F_o(x)}{F_m(x)} - 1 = \frac{F_o}{F_m} - 1 = \frac{A(F_m + BF_1)}{F_m} - 1 = A \left(1 + B \frac{F_1}{F_m} \right) - 1 \approx \\ &\approx (1 - 0,4183B)(1 + bx \exp(-2x/3)) - 1 \approx B[x \exp(-2x/3) - 0,4183], \end{aligned}$$

где мы пренебрегли членом высшего порядка малости. Это и требовалось получить.

Что предстоит сделать

Если после опубликования данной работы она будет признана безошибочной, новой, интересной, актуальной, то в учебники физики, термодинамики могут вноситься

коррективы относительно эквивалентности различных формулировок второго закона термодинамики. Также в научных учреждениях теплофизического профиля могут быть проведены предлагаемые экспериментальные исследования. Они могут быть проведены в два этапа. На первом этапе предстоит выяснить возможно ли малое (очень малое) нефлуктуационное нарушение второго закона термодинамики и возможен ли очень маломощный вечный двигатель второго рода (как свидетельствует история науки и техники, все начинается с малого и несовершенного). Если эти исследования покажут, что это нарушение имеет место, то на втором этапе предстоит выяснить возможность увеличения мощности этого двигателя.

Выводы

В настоящее время не только остается открытым вопрос о возможности малого (в пределах погрешностей современного опыта) нефлуктуационного нарушения второго закона термодинамики, но из-за того, что этому нарушению (если оно имеет место) в межфазной области системы сосуществующих фаз из-за больших межмолекулярных сил соответствует большой равновесный градиент температуры (порядка 10^7 К/м), остается открытым и вопрос о возможности создания вечного двигателя второго рода не только малой, но и большой мощности.

Поскольку создание этого двигателя позволило бы решить актуальные энергетическую и экологическую проблемы, то одним из направлений поиска решения этих проблем могут быть экспериментальные исследования предлагаемым в данной работе методом.

Источники информации

1. *А.И.Ансельм*, Основы статистической физики и термодинамики. – М.: Наука, 1973.
2. *Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц*, Теоретическая физика, т. 5, Статистическая физика. – М.: Наука, 1964.
3. *Л.В.Радушкевич*, Курс статистической физики. – М.: Просвещение, 1966.
4. *И.В.Савельев*, Курс общей физики, т. 1. – М.: Наука, 1973.
5. Физический энциклопедический словарь. – М.: Советская энциклопедия, 1984.
6. *А.Н.Тихонов, А.А.Самарский*, Уравнения математической физики. – М.: Наука, 1972.