

Заметки по классической термодинамике

Е. Б. Рудный, ©, 2023-2024, blog.rudnyi.ru/ru

Читать онлайн: [Термодинамика](#)

v1.0, 22.12.2024

Содержание

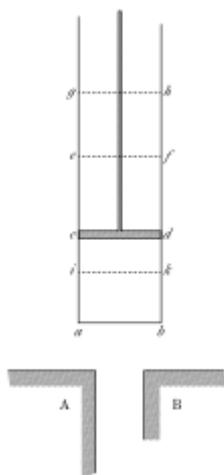
Термическое уравнение состояния и термические коэффициенты.....	2
Следствия из введения термического уравнения состояния на уровне термических коэффициентов. Также показывает минимальные требования к знанию математики при понимании классической термодинамики.	
Обратимые процессы в классической термодинамике.....	6
Обратимые процессы как идеализация в духе предельного перехода. Рассмотрены мысленные модели в цикле Карно, соответствующие вычисляемым интегралам в изотермическом и адиабатическом процессах.	
Неравенства в классической термодинамике.....	11
Рассмотрение основного закона термодинамики и неравенства, связанного с ним. Приведен расчетный пример использования неравенства при вычислении достижения равновесия в случае идеального газа.	
Законы термодинамики. Простейший пример тепловой смерти.....	18
Законы термодинамики и уравнения для расчета изменения внутренней энергии и энтропии. На простейшем примере рассмотрено использование энтропии для расчета равновесного состояния в изолированной системе.	
Замерзание переохлажденной воды.....	23
Рассмотрена термодинамика замерзания переохлажденной воды в изолированной системе. Происходит самопроизвольный переход к гетерогенному равновесию из льда и воды при температуре фазового равновесия.	
Глобальное и локальное тепловое равновесие в классической термодинамике.....	28
Обоснование и аксиоматизация классической термодинамики. Отличие между локальным и глобальным термическим равновесием. Формулировка Клаузиуса и неравновесные состояния в классической термодинамике.	
П. Эткинс: Порядок и беспорядок в природе.....	34
Обсуждение книги. Критикуется связь энтропии с порядком и хаосом. Предлагаются альтернативные аналогии и метафоры, которые можно было бы использовать при обсуждении энтропии.	
Энтальпия и энергия Гиббса: математика и физика.....	39
Энтальпия и энергия Гиббса в классической термодинамике как пример формальных математических преобразований для получения более удобных выражений. Логика и практика их использования в термодинамике.	
Парадокс Гиббса в классической термодинамике.....	44
Обсуждение вопроса, почему в парадоксе Гиббса в классической термодинамике не осталось ничего парадоксального. Обоснование и сравнение с обсуждением в статье Оливье Дарриголя и книги С. Д. Хайтуна.	
Обратимый процесс теплообмена между двумя брусками с разными температурами.....	51
Рассмотрен процесс теплообмена между двумя брусками с разными температурами. Обсуждается предложенная математиком Зоричем процедура обратимого теплообмена. Показано, что идея Зорича работает.	
Низкоэнтропийная энергия Солнца и жизнь.....	55
В научно-популярных книгах физиков говорится о низкоэнтропийной энергии Солнца - Кэрролл, Грин и Пенроуз. Разобрана модельная задача - термодинамика излучения, которая дает другой взгляд на происходящее.	

Термическое уравнение состояния и термические коэффициенты

Следствия из введения термического уравнения состояния на уровне термических коэффициентов. Также показывает минимальные требования к знанию математики при понимании классической термодинамики.

Термодинамика обычно начинается с [уравнения состояния идеального газа](#), но термодинамика несколько не ограничена идеальным газом. В этой заметке рассмотрим термическое уравнение состояния $V(T, p)$ в общем виде. Это позволит в том числе сформулировать минимальные требования к знанию математики при понимании классической термодинамики — математический анализ функции двух переменных. На этом уровне математики в дальнейшем можно понять смысл энтропии на уровне уравнений классической термодинамики без использования языка метафор и аналогий.

Начнем рассмотрение с рисунка из работы Сади Карно, который хорошо передает свойства системы, которая будет рассматриваться в этой и последующих заметках:



Рабочее тело состоит из вещества (рабочего тела), при этом система является закрытой и масса вещества остается неизменной. Предполагается, что вещество изотропно (газ или жидкость); есть три взаимосвязанных свойства — температура (ниже в абсолютной шкале температур), давление и объем. В принципе можно распространить рассмотрение на твердые вещества, но это требует введения в рассмотрение тензора напряжений, что усложнит рассмотрение.

Использование поршня и теплообмена (либо с нагревателем, либо с охладителем) меняет текущее состояние вещества на новое. Термическое уравнение состояния можно выразить разными способами: $V(T, p)$, $p(T, V)$ или $T(V, p)$. Математически это три разные функции, но говорится, что они являются выражением одного уравнения состояния, поскольку они могут быть преобразованы друг в друга. В термодинамике единственное ограничение на

термическое уравнение связано с условием устойчивости, что пока можно временно проигнорировать.

Использование термодинамики предполагает знание термического уравнения состояния, то есть, наличия экспериментальных данных. Проведение экспериментов связано с введением понятия термических коэффициентов, по сути дела производных уравнения состояния. Рассмотрим дифференциал объема $V(T, p)$:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp$$

Две частные производные показывают зависимость объема от изменения температуры и давления соответственно. Важно отметить, что при изменении состояния вещества на рисунке выше считается, что давление как и температура одинаково во всех частях вещества. Другими словами, рассматривается переход из одного равновесного состояния в другое.

Уравнение выше также показывает важную особенность, про которую нельзя забывать — в уравнениях термодинамики отсутствует время. При изменении состояния вещества строго говоря вначале возникают градиенты температуры и давления (поле температур и поле давлений), но далее через некоторое время система приходит в состояние равновесия — значение давления и температуры выравниваются и становятся одинаковыми в любой точке вещества.

Существуют кинетические уравнения, которые позволяют рассчитать время достижения равновесия, в самой термодинамике рассматривается только связь между равновесными состояниями. В этом случае говорится о равновесной термодинамике и некоторые даже предлагают заменить название термодинамика на термостатика. Однако нельзя забывать, что даже в равновесной термодинамике остается динамика превращения теплоты в работу или работы в теплоту.

Для удобства производные нормируются, что дает следующие термические коэффициенты:

Коэффициент объемного расширения	$\alpha_V = \left(\frac{1}{V} \right) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$
Изотермический коэффициент сжатия	$\kappa_T = - \left(\frac{1}{V} \right) \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$
Относительный коэффициент давления	$\alpha_p = \left(\frac{1}{p} \right) \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_T$

Важно отметить, что при нормировке обычно используются фиксированные значения объема и давления (V_0 и p_0), но это строго не оговаривается в определениях термических коэффициентов. Следует обратить на это обстоятельство внимание при использовании табличных данных.

В целом три варианта термического уравнения состояния должны привести к шести производным и тем самым к шести термическим коэффициентам. Между ними существует связь, которую накладывает математика. Кстати, решения многих задач в термодинамике сводится к поиску связи между разными производными и в данном случае требуется знание уравнений из математического анализа.

В данном случае используется связь между частными производными двух функций $y(x,z)$ и $x(y,z)$, которые получаются преобразованием друг из друга — для краткости это соотношение будет называться инвертером:

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 1 / \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z$$

Это уравнение позволяет из трех термических коэффициентов выше найти три недостающие термические коэффициента — следует просто взять обратные величины.

Более того, есть только два независимых термических коэффициента в силу еще одного соотношения — для краткости оно будет называться пермутером:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

Использование пермутера вместе с инвертером позволяет найти связь между тремя термическими коэффициентами выше:

$$\alpha_p = \frac{\alpha_v}{p \kappa_T}$$

Представим себе, что были проведены три независимых эксперимента по измерению трех термических коэффициентов. Математика, следующая из предположения о существовании термического уравнения состояния, требует, чтобы между ними выполнялось уравнение выше. Если эксперименты показывает отличие, выходящее за пределы ошибок измерения, то следует проверить условия проведения экспериментов. Возможно, что где-то что-то пошло не так. Если же разница остается, то по всей видимости это означает, что в рассматриваемом объекте требуется введение дополнительных переменных — трех переменных не хватает.

Связи между термическими коэффициентами не ограничивается выше-сказанным. Для перехода к следующему шагу требуется вспомнить, что термические коэффициенты (производные) на самом деле являются функциями — их можно рассматривать постоянными только при небольшом отклонении от измеряемого состояния. Вторую смешанную производную функции можно образовать двумя способами, значение же смешанной производной не зависит от порядка дифференцирования. На примере дифференцируемой функции $z(x,y)$:

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}$$

Для наглядности выпишу дифференциал dz в виде, где первые производные обозначены как функции f_1 и f_2 :

$$dz = f_1(x, y)dx + f_2(x, y)dy$$

Тогда равенство смешанных производных будет выглядеть таким образом:

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial f_2}{\partial x}\right)_y$$

Две производные (два термических коэффициента) в целом независимы — из одной нельзя получить вторую. Но между их функциональными зависимостями есть определенная связь в силу независимости смешанной производной от порядка дифференцирования.

В заключение следует отметить, что в математике на уровне дифференциалов двух переменных появляются объекты, для которых последнее равенство не выполняется. В этом случае говорят о неполном дифференциале, которому нельзя поставить в соответствие функцию состояния. Неполный дифференциал можно проинтегрировать, но интеграл будет зависеть от пути интегрирования, а также интеграл по замкнутому контуру не будет равен нулю. В термодинамике к таким объектам относится теплота и работа. Последнее уравнение можно рассматривать как критерий по которому можно определить, является ли дифференциал полным или нет.

Обсуждение

<https://evgeniirudnyi.livejournal.com/343942.html>

Обратимые процессы в классической термодинамике

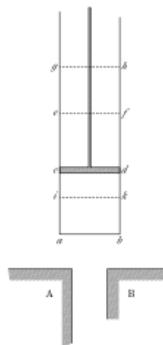
Обратимые процессы как идеализация в духе предельного перехода. Рассмотрены мысленные модели в цикле Карно, соответствующие вычисляемым интегралам в изотермическом и адиабатическом процессах.

Увидел статью Андреаса Пальетти, судя по публикациям специалиста в области механики сплошных сред. Автор не может себе представить теплообмен в обратимом изотермическом процессе и поэтому он смело приравнивает количество теплоты в таком процессе к нулю, не понимая, что тем самым он разрушает классическую термодинамику. Я подумал, что будет полезно разобрать этот вопрос и рассмотреть на этом примере процесс идеализации (абстрагирования) при построении теории физики.

Ниже термины идеализация и абстрагирование будут считаться тождественными. Мне больше нравится слово идеализация, поскольку оно лучше подчеркивает связь с миром; например, при обсуждении проблемы координации выражение ‘идеальный измерительный прибор’ несколько лучше передает суть дела, чем ‘абстрактный измерительный прибор’. В любом случае важно помнить, что требуется переход от мира к математическим уравнениям теоретической физики. В этом смысле идеализация или абстрагирование задает мысленную модель, соответствующую записываемым уравнениям.

Рассмотрим в качестве примера маятник. Представление о невесомой нерастяжимой нити, а также замена тела материальной точкой приводит к простому уравнению движения мысленной модели; режим малых колебаний маятника приводит к уравнению гармонического осциллятора; устранение всех сил трения приводит к бесконечным колебаниям. В этом случае идеализации замена реальных свойств маятника идеальными осуществляется в духе предельного перехода. Ниже я перенесу эту логику на рассмотрение обратимых процессов.

Понятие обратимого процесса возникло в ходе создания классической термодинамики при решении задачи нахождения максимального коэффициента полезного действия тепловых машин и это решение сопровождалось соответствующей идеализацией. Начнем с визуального образа рассматриваемой системы из книги Сади Карно:



В цилиндре под поршнем находится рабочее тело — вещество, вследствие расширения и сжатия которого совершается работа. Предполагается, что корпус цилиндра несжимаемый, а поршень невесомый и он движется без трения. Цикл Карно состоит из двух изотермических процессов, когда рабочее тело подсоединяется к нагревателю А или холодильнику В, и двух адиабатических процессов, когда расширение или сжатие проходит без теплообмена.

Начну рассмотрение с выражения для максимальной работы (A), производимой рабочим телом. Под интегралом стоит термическое уравнение состояния рабочего тела $p(V, T)$, которое связывает внутреннее давление (p) с температурой (T) и объемом (V):

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p(V, T) dV$$

Теперь требуется сформулировать необходимую идеализацию в виде мысленной модели, которая соответствует нахождению такого интеграла. При реальном движении поршня в рабочем теле возникают градиенты температуры и давления. В уравнение выше предполагается однородность давления и температуры в рабочем теле; таким образом первый шаг идеализации связан с пренебрежением градиентов температуры и давления. Это можно представить в виде очень медленного движения поршня, когда температура и давление рабочего тела остаются практически однородными.

Второй шаг идеализации связан с внешним давлением над поршнем, поскольку выражение для работы должно содержать именно это давление. Приведенное выражение для максимальной работы требует, чтобы однородное давление рабочего тела в ходе процесса оставалось равным внешнему давлению. На первый взгляд возникает противоречие. С одной стороны, идеализация требует механического равновесия состояния рабочего тела (внутреннее давление равно внешнему давлению), с другой, протекание реального процесса требует отличия двух давлений; только в этом случае можно ожидать самопроизвольного передвижения поршня в сторону с меньшим давлением.

В этот момент вводится понятие квазистатического процесса, когда внешнее давление меняется небольшими порциями. Обычный образ связан с горой песка над поршнем; далее мы убираем или прибавляем песчинку в ходе процесса расширения или сжатия. Предельный переход получается при устремлении размера песчинки к бесконечно малому, что приводит нас к искомому интегралу выше, когда объем и давление рабочего тела связаны термическим уравнением состояния и когда в пределе внутреннее и внешнее давления равны между собой. Для интеграла выше также используется альтернативное понятие равновесного процесса — нам требуется найти интеграл, когда рабочее тело в любой точке пути находится в состоянии механического равновесия.

Обычное возражение сводится к тому, что такой предельный переход делает

процесс невозможным, поскольку предполагается, что для перехода из одного равновесного состояния в другое требуется нарушение состояния равновесия. Однако этот аргумент смешивает мысленную модель с миром. Никто не спорит, что для протекания реального процесса требуется нарушить состояния равновесия. В то же время ничто не мешает вычислить интеграл выше и представить себе именно такое изменение в мысленной модели, соответствующей рисунку выше. В этом смысле равновесный процесс не есть самопроизвольный процесс, он не происходит сам по себе; равновесный процесс связывается с силой мысли, необходимой для взятия интеграла.

В случае изотермических процессов требуется дополнительно рассмотрение теплообмена, поскольку согласно первому закону термодинамики перемещение поршня связано с теплообменом (Q — количество теплоты, ΔU — изменение внутренней энергии):

$$Q = \Delta U + \int_{V_1}^{V_2} p(V, T) dV$$

В случае адиабатических процессов $Q=0$ (рабочее тело отключено от нагревателя или холодильника), в случае изотермических процессов с необходимостью $Q \neq 0$.

Вначале несколько слов про холодильник и нагреватель. Эти объекты также являются продуктами идеализации — требуется вообразить настолько большие объекты с заданными температурами, что отдача или прием энергии в виде теплоты не изменяет температуру этих объектов. Таким образом подсоединение рабочего тела к одному из этих объектов позволяет организовать изотермический процесс, когда несмотря на теплообмен температура нагревателя и соответственно рабочего тела не будет меняться. Ниже для простоты я буду рассмотреть только изотермический процесс, протекающий при температуре нагревателя, но сказанное будет относиться к обоим изотермическим процессам.

В данной ситуации следует отметить, что не всякий квазистатический процесс является обратимым — для термодинамической обратимости требуется квазистатический процесс, но этого недостаточно. Понятие термодинамической обратимости включает в себя не только состояние рабочего тела, но и состояние всех остальных объектов в системе. Идея обратимого процесса в том, что исполнение цикла Карно вначале в одном направлении, а потом в противоположном должно привести все объекты в системе в исходное состояние.

Такое будет возможно, если температура рабочего тела в ходе изотермического процесса равна температуре нагревателя. Это обстоятельство связано с уравнением, связывающим количество теплоты и изменение энтропии в изотермическом процессе: $Q = T\Delta S$. Формально в этом уравнении должна стоять температура нагревателя и если она отличается от температуры тела, то

это будет приводить к необратимому увеличению энтропии всей системы.

С другой стороны, для теплообмена между нагревателем и рабочим телом в реальном мире требуется разность температур, поскольку теплота в самопроизвольном процессе передается только от более горячего к более холодному телу. Если два тела имеют одинаковые температуры, то они находятся в состоянии теплового равновесия и поток теплоты между ними равен нулю. Именно этот принцип использовал Андреас Пальетти для доказательства того, что количество теплоты, передаваемой в изотермическом процессе будет равно нулю, что привело его к плачевным результатам. Проблема его заключения в том, что обратимый изотермический процесс был вынесен из контекста идеализации обратимых процессов в цикле Карно; другими словами, требования к протеканию самопроизвольного реального процесса были необдуманно перенесены на идеальный обратимый процесс.

По сути дела при рассмотрении изотермического процесса требуется предельный переход, аналогичный таковому в случае внешнего давления. Следует начать с небольшой разницы температур, обеспечивающей передачу теплоты в нужном направлении, а потом устремить эту разницу к бесконечно малой величине. При переходе к нулю, когда в уравнении выше температура рабочего тела равняется температуре нагревателя в уравнении остается количество теплоты, необходимое для проведения изотермического процесса. Таким образом при рассмотрении обратимых процессов мы обязаны считать, что при изотермическом процессе происходит теплообмен между нагревателем и рабочим телом даже при равенстве температур между ними.

Отмечу, что в работах [Пьера Дюгема](#) и [Анри Пуанкаре](#) было проведено исследование влияния бесконечно малой разности температур нагревателя и рабочего тела на конечный результат. Для строгости рассмотрения они провели нахождение максимального коэффициента полезного действия без перехода к равенству температур рабочего тела и нагревателя в изотермическом процессе. Такой вывод повторен в статье Джона Нортон *‘Невозможный процесс: термодинамическая обратимость’*. Результаты совпадают с использованием передачи теплоты при равенстве температур нагревателя и рабочего тела, что доказывает правомерность такой идеализации.

В то же время Нортон отказывается считать обратимые процессы идеализациями; он считает переход от бесконечно малой разницы к нулю невозможным, поскольку с его точки зрения это приводит к неразрешимому парадоксу. Поэтому Нортон предлагает считать обратимые процессы в классической термодинамике аппроксимациями длинной последовательности необратимых процессов. Насколько я понял, Нортон сравнивает записанный интеграл выше с реальными процессами в мире, что с моей точки зрения неправомерно.

Интеграл должен сравниваться с мысленной моделью, представленной на

рисунке из книги Карно, поскольку никто из термодинамиков не предполагал, что обратимый процесс возможен в реальном мире. В записанном интеграле нет внутренних противоречий и он однозначно показывает необходимые изменения состояний в рассматриваемой мысленной модели, связанной с циклом Карно. Не вижу причин, почему надо отказаться от соотнесения результата расчета интеграла с тем, что происходит в мысленном процессе, описываемым этим интегралом.

Конечно, по отношению к реальным самопроизвольным процессам такой расчет будет аппроксимацией. Кстати, именно такая задача ставилась при становлении классической термодинамике — найти выражение для максимального коэффициента полезного действия тепловой машины. Изначально было понятно, что у реальных тепловых машин коэффициент полезного действия будет меньше величины, полученной при использовании обратимых термодинамических процессов в ходе расчета.

Нортон в статье правильно сравнивает идею обратимых процессов в классической термодинамике с механическими процессами без диссипации. Однако далее он утверждает, что такое сравнение неправомерно, поскольку механический процесс без диссипации возможен в механике консервативных систем. Я бы сказал, что такой вывод упускает из виду, что механика консервативных систем принадлежит мысленным моделям; в мире процессов без диссипации не существует.

Единственная разница в том, что в уравнениях движения классической механики без диссипации есть время и тем самым можно представить движение соответствующей механической мысленной модели самой по себе, как функцию времени. В уравнениях классической термодинамики время отсутствует, поэтому для мысленного движения в обратимых процессах при рассмотрении цикла Карно требуется сила мысли для вычисления соответствующих интегралов.

В заключение обращаю внимание на статью Харви Леффа ‘*Обратимые и необратимые циклы тепловых двигателей и холодильников*’, в которой проведено рассмотрение вопроса должным образом — так, как и предполагалось его рассматривать.

Информация

Andreas Paglietti, *Why Thermodynamic Entropy and Statistical Entropy are Two Different Physical Quantities*. Current Physical Chemistry 13, no. 3 (2023): 233-245.

John D Norton, *The impossible process: Thermodynamic reversibility*. Studies in History and Philosophy of Science Part B: Studies in Hist. and Philosophy of Modern Physics 55 (2016): 43-61.

Harvey S Leff, *Reversible and irreversible heat engine and refrigerator cycles*. American Journal of Physics 86, no. 5 (2018): 344-353.

Обсуждение <https://evgeniirudnyi.livejournal.com/387133.html>

Неравенства в классической термодинамике

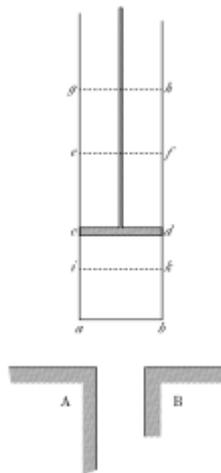
Рассмотрение основного закона термодинамики и неравенства, связанного с ним. Приведен расчетный пример использования неравенства при вычислении достижения равновесия в случае идеального газа.

Нередко при записи основного уравнения классической термодинамики

$$dU = TdS - pdV$$

говорится, что оно справедливо только для равновесных процессов, а при неравновесных следует использовать знак неравенства (основное неравенство). Правда в этом случае обычно не поясняется смысл входящих в соотношение величин и не дается пример, в котором показывается использование неравенства.

Этот вопрос будет разобран ниже - будет показано, как правильно записать неравенство, что оно означает, и будет приведен простой пример с его использованием. Начнем с рассматриваемой системы, поскольку требуется четкое понимание, к чему относятся рассматриваемые величины и приведенное основное уравнение. Рисунок из книги Сади Карно будет служить наглядной иллюстрацией:



В цилиндре с поршнем находится так называемое рабочее тело, которое состоит из вещества с постоянной массой и составом. Обычно берется газ, но основное уравнение относится к любому веществу при рассмотрении закрытой термодинамической системы, в которой не происходят химические и фазовые реакции. В противном случае потребовалось бы расширение основного уравнения с включением химических потенциалов.

Кроме цилиндра на рисунке показаны два тела А и В, которые играют роль источников теплоты при разных температурах. С точки зрения настоящего рассмотрения я буду называть их терморегуляторами, поскольку они задают определенные температуры. Таким образом, поршень и терморегулятор играют роль внешних условий, поршень задает внешнее давление, а терморегулятор внешнюю температуру.

Вернемся к веществу рабочего тела - для последующего рассмотрения важно отделить состояние рабочего тела от внешних условий, задаваемых давлением вне поршня и температурой терморегулятора. Внешним условиям противопоставляется пространство состояний рабочего тела, обычно изображаемого в координатах давление - объем. Рассмотрим этот вопрос подробнее, поскольку отличие состояния рабочего тела от внешних условий будет ключевым для настоящего рассмотрения.

Согласно основному уравнению вещество рабочего тела имеет пять функций состояния: внутреннюю энергию (U), энтропию (S), объем (V), температуру (T , в абсолютной шкале температур) и давление (p). Технический термин функция состояния подчеркивает, что вещество обладает свойствами, которые в данном состоянии зависят только от этого состояния и не зависят от пути перехода в это состояние.

Пять физических величин (свойств) связаны между собой тремя уравнениями и поэтому только две из них независимы. В основном уравнении в качестве таковых выступают энтропия и объем, поэтому оно задает еще три уравнения связи: $U(S, V)$, $T(S, V)$ и $p(S, V)$. Следует помнить, что температура и давление в этом уравнении являются первыми производными внутренней энергии и поэтому также являются функциями энтропии и давления.

Энтропию сложно использовать в качестве независимой переменной, но посредством математических преобразований можно сделать замену переменных и выбрать любые две физические величины из этих пяти как независимые переменные. Самое главное, состояние рабочего тела в принятых предположениях (постоянная масса и постоянный состав) задают две независимые переменные. Для текущего рассмотрения представим себе все возможные состояния рабочего тела в координатной плоскости температура - давление.

Следует обратить внимание, что температура и давления являются интенсивными свойствами и тем самым они отличаются от трех других величин. В неравновесном состоянии вещества возможны градиенты температуры и давления и тем самым для описания такого состояния потребуется введение температурного поля и поля давлений. Внутренняя энергия, энтропия и объем являются экстенсивными свойствами и можно говорить о их численных значениях даже в случае введения полей температуры и давления.

Вид основного уравнения термодинамики показывает, что оно не приспособлено для описания состояний с полями температуры и давления. Наличие температуры и давления рабочего тела в этом уравнении подразумевает однородность температуры и давления, то есть, отсутствие градиентов температуры и давления в рабочем теле. Поэтому введения знака неравенства непосредственно в это выражение ни к чему хорошему не приводит - исполь-

зование основного неравенства для процессов с градиентами температуры и давления в рабочем теле в таком виде невозможно.

В то же время исходное основное уравнение термодинамики будет применимо во всех случаях при рассмотрении пространства состояний рабочего тела при однородных температурах и давлениях, независимо от того, каким способом был осуществлен переход из одного в другое состояние, поскольку в этом заключается весь смысл термина функции состояния. Рассмотрим сказанное на примере. Рабочее тело находится в начальном состоянии с однородной температурой и давлением, которое можно приготовить путем использования одного из терморегуляторов (исходная температура) и поршня (внешнее давление). Теперь резко изменим внешние условия, например, передвинем рабочее тело к другому терморегулятору с другой температурой и резко изменим внешнее давление.

Состояние рабочего тела станет неравновесным по отношению к новым внешним условиям и начнется самопроизвольный переход из начального состояния в конечное, который будет сопровождаться в том числе появлением градиента температуры и давления в рабочем теле. Интуитивно должно быть понятно, что процесс будет продолжаться до тех пор, пока давление и температура рабочего тела не сравняются с новыми внешними температурой и давлением; в конце такого процесса температура и давление снова станут однородными внутри рабочего тела. Таким образом, мы перешли из одного состояния рабочего тела (p_1, T_1) к состоянию (p_{ex}, T_{ex}), в котором температура и давление рабочего совпадают с температурой и давлением, задаваемыми внешними условиями.

Так вот, основное уравнение термодинамики позволяет рассчитать изменение всех термодинамических свойств в этом процессе. Формально интегрирование этого уравнения от первого состояния к конечному будет соответствовать так называемому равновесному процессу, в котором градиенты температуры и давления не образуются. В то же время понятие функции состояния позволяет утверждать, что изменение термодинамических свойств, рассчитанных таким образом, не зависит от пути перехода между двумя состояниями и тем самым оно совпадет с изменением термодинамических свойств в неравновесном процессе, описанном выше.

Важно понять, что основное уравнение не включает в себя критерий самопроизвольности процесса и критерий равновесия. Основное уравнение термодинамики является соотношением для расчета изменения термодинамических свойств (функций состояния) в пространстве состояний рабочего тела с однородными температурами и давлениями.

Теперь перейдем к рассмотрению появления знака неравенства при выводе основного неравенства. Первый закон термодинамики связывает изменение внутренней энергии с теплотой (Q) и работой (W):

$$dU = dQ + dW = dQ - p_{ex}dV$$

Следует обратить внимание, что в общем случае работа рабочего тела вычисляется через внешнее давление на поршне (p_{ex}). Это необходимо в первую очередь при рассмотрении неравновесных процессов, когда возникает поле давлений в рабочем теле, как в представленном примере выше. Запись выше позволяет корректно вычислить работу, совершенную рабочим телом или над рабочим телом в этом случае.

Энтропия связана с теплотой по второму закону термодинамики:

Равновесный процесс	$dS = \frac{dQ}{T}$
Неравновесный процесс	$dS > \frac{dQ}{T_{ex}}$

В случае неравновесного процесса в неравенстве стоит не температура рабочего тела, а температура окружения (T_{ex}), в нашем случае терморегулятора. Именно это обстоятельство позволяет включить в рассмотрение неравновесные процессы в рабочем теле в случае возникновения градиентов температуры в рассматриваемом примере.

Важно отметить, что термодинамическое неравенство относится к величине, которое не является функцией состояния - выше это теплота (также работа не является функцией состояния). Таким образом неравенство относится к теплоте, а не к энтропии. В рассматриваемом примере изменение энтропии рабочего тела в равновесном и неравновесном процессе будет одно и то же; неравенство выше говорит, что в этом случае отличие будет в теплоте, связанной с разными процессами.

Таким образом при соединении неравенства из второго закона с первым законом заключительное основное неравенство будет выглядеть таким образом:

$$dU < T_{ex}dS - p_{ex}dV$$

В неравенство входят внешние температура и давление, которые фиксированы и не являются функциями энтропии и объема. Именно это обстоятельство приводит к тому, что полученное правильным образом основное неравенство существенно отличается по смыслу от основного уравнения термодинамики, приведенного в начале заметки. При этом основное уравнение и основное неравенство играют разную роль в классической термодинамике. Основное уравнение описывает изменение термодинамических свойств рабочего тела в пространстве состояний, а основное неравенство является критерием самопроизвольности процесса в ходе достижения равновесия при заданных внешних условиях.

Для рассмотрения описанного выше примера перехода рабочего тела из одного состояния в конечное, связанное с задаваемыми внешними условиями удобно перенести все слагаемые в левую часть неравенства:

$$dU - T_{ex}dS + p_{ex}dV < 0$$

Это задает функцию, которая в самопроизвольном процессе может только уменьшаться и которая при достижении конечного равновесного состояния будет минимальна. Таким образом критерий самопроизвольного процесса одновременно является критерием достижения конечного равновесного состояния (минимальное значение функции в левой части неравенства).

В классической термодинамике в конечном равновесном состоянии всегда получается однородные температура и давления, когда все градиенты исчезают. Поля температуры и давления появляются в неявном виде при использовании вариационного исчисления при поиске минимум функции выше. Поэтому я упрощу задачу и при рассмотрении неравенства выше я ограничу рассмотрение состояниями рабочего тела с однородными температурой и давлением. Задача станет такой - при рассмотрении всех возможных состояния рабочего тела с однородными температурами и давлениями найти равновесное состояние, которое соответствует заданным условиям. Интуитивно ответ понятен, но давайте увидим формально, что неравенство выше согласуется с интуитивными ожиданиями - что его применение приводит к установлению термического и механического равновесия.

В рассматриваемой задаче при заданных ограничениях можно заменить dU в неравенстве выше на выражение из основного уравнения из начала заметки. Это дает следующее выражение

$$(T - T_{ex})dS + (p_{ex} - p)dV < 0$$

Теперь должно стать понятнее, что минимум функции слева будет достигаться при достижении рабочим телом температуры и давления, равным внешним давлению и температуры, то есть, неравенство является критерием термического и механического равновесия. Для наглядности сделаю ниже вычисление левой части в случае одного моля идеального газа: $pV = RT$ (R - универсальная газовая постоянная). Для удобства переведу неравенство в пространство состояний температура - объем, поскольку в этих переменных получаются наиболее простые выражения для расчета. Для этого использую выражение энтропии как функцию от этих независимых переменных:

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dV = \frac{C_v}{T} dT + \frac{R}{V} dV$$

Первая часть уравнения относится к любому телу; C_v - теплоемкость при постоянном объеме, которая ниже будет считаться независимой от температуры. Это уравнение является следствием того, что основное уравнение объединяет пять физических величин, среди которых есть только две независимые. Тем самым есть внутренние связи между этими величинами, которые можно использовать для преобразования переменных. При этом не требуется никаких других законов, вся необходимая информация для преобразования содержится в

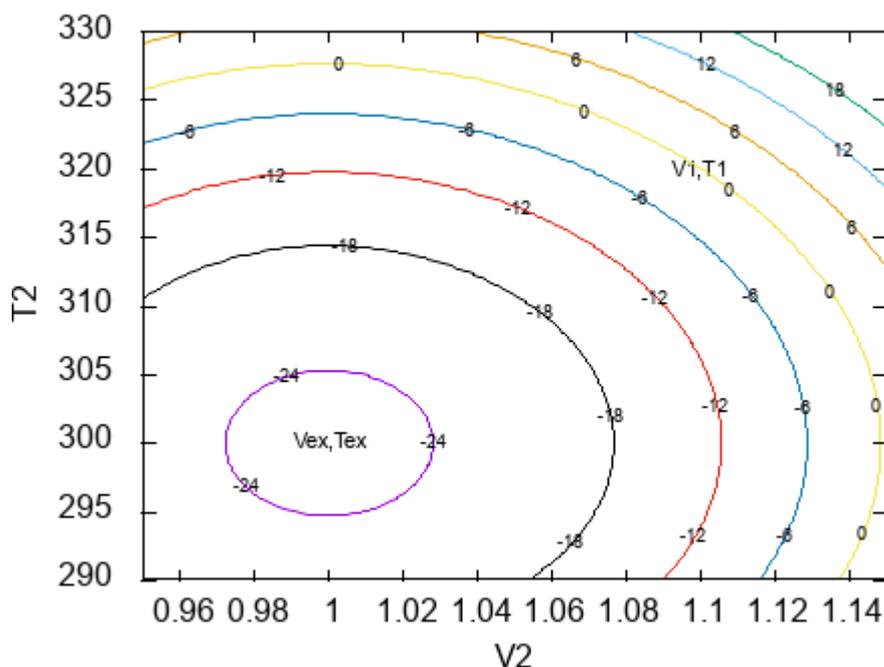
основном уравнении термодинамики в начале заметки. Вторая часть уравнения получена вычислением производной по уравнению состояния идеального газа. Подстановка в неравенство плюс использование уравнения состояния идеального газа плюс выкладки приводит к выражению неравенства в случае одного моля идеального газа:

$$(T - T_{ex}) \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{RT_{ex}}{V_{ex}} - \frac{RT_{ex}}{V} \right) dV < 0$$

Поскольку переменные оказываются разделенными, можно взять интеграл при переходе из состояния (V_1, T_1) в (V_2, T_2) , что дает конечное расчетное выражение:

$$C_V(T_2 - T_1) - T_{ex} C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{RT_{ex}}{V_{ex}}(V_2 - V_1) - RT_{ex} \ln \frac{V_2}{V_1} < 0$$

В этом выражении (V_1, T_1) относится к начальному состоянию в примере, (V_{ex}, T_{ex}) - к внешним условиям, (V_2, T_2) является промежуточным состоянием. Неравенство говорит, какие промежуточные состояния допустимы с точки зрения законов термодинамики при переходе из (V_1, T_1) в (V_{ex}, T_{ex}) , а также в каком случае достигается минимум функции слева. Напомню, что минимальное значение функции будет соответствовать равновесному состоянию относительно заданных внешних условий (V_{ex}, T_{ex}) . Ниже представлен контурный график для функции в левой части неравенства для двух фиксированных точек (V_1, T_1) и (V_{ex}, T_{ex}) как функция промежуточного состояния (V_2, T_2) :



Как и следовало ожидать, функция достигает минимума в (V_{ex}, T_{ex}) , это будет конечным равновесным состоянием. Положительные значения неравенства показывают, что в данных условиях самопроизвольный переход из (V_1, T_1) в эту область термодинамически невозможен. Рабочее тело может самопроизвольно переходить только в сторону уменьшения функции в левой части неравенства. В то же время неравенство не позволяет вычислить путь перехода, а также оно не содержит информации о времени перехода. Неравенство только позволяет классифицировать возможные состояния при переходе из (V_1, T_1) в (V_{ex}, T_{ex}) на термодинамически допустимые и термодинамически недопустимые, а также оно говорит, что минимальное значение соответствует равновесному состоянию.

В заключение еще раз отмечу, что основное уравнение и правильным образом полученное основное неравенство играют разные роли в построении термодинамики и их объединение вместе в одно выражение не имеет смысла.

Сценарий Gnuplot для построения графика

```
set nokey
set terminal png enhanced size 500,400
set output 'inequality_map.png'
set style textbox noborder
set view map scale 1
set isosamples 200, 200
unset surface
set contour base
set cntrlabel format '%8.3g' font ',7' start 20 interval 50
set cntrparam levels incremental -24, 6, 18
set style data lines
R = 8.314
Vex = 1
Tex = 300
Cv = 2.5*R
V1 = 1.1
T1 = 320
fun(V2, T2) = Cv*(T2-T1)-Tex*Cv*log(T2/T1)+R*Tex/Vex*(V2-V1)-R*Tex*log(V2/V1)
set label "Vex, Tex" at Vex, Tex center font ',8'
set label "V1, T1" at V1, T1 center font ',8'
set xlabel "V2"
set xrange [ 0.95 : 1.15 ]
set ylabel "T2"
set yrange [ 290 : 330 ]
plot fun(x, y) with lines, fun(x, y) with labels boxed
```

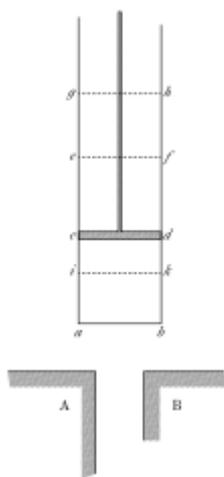
Обсуждение

<https://evgeniirudnyi.livejournal.com/383832.html>

Законы термодинамики. Простейший пример тепловой смерти

Законы термодинамики и уравнения для расчета изменения внутренней энергии и энтропии. На простейшем примере рассмотрено использование энтропии для расчета равновесного состояния в изолированной системе.

Первый и второй законы термодинамики связывают теплоту Q и работу W , которые не являются функциями состояния, с двумя функциями состояния — внутренней энергией U и энтропией S . Рассмотрим рисунок из работы Сади Карно:



Рабочее тело может совершать механическую работу (передвижение поршня), а также обмениваться теплотой с окружением. Первый закон термодинамики вводит внутреннюю энергию тела:

$$dU = dQ + dW = dQ - p dV$$

Соглашение о знаке совершаемой работы сравнительно недавно поменялось и можно увидеть это уравнение с минусом перед работой; при переходе к выражению для механической работы расширения неоднозначность пропадает — в таком виде уравнение осталось без изменения.

Выражение второго закона для энтропии записывается по-разному для равновесных и неравновесных (самопроизвольных) процессов и это ведет к определенным трудностям при понимании:

$$\text{Равновесный процесс} \quad dS = \frac{dQ}{T}$$

$$\text{Неравновесный процесс} \quad dS > \frac{dQ}{T_{\text{ex}}}$$

Понятие равновесного процесса было введено Сади Карно в качестве идеализации при вычислении максимального коэффициента полезного действия тепловой машины. Протекание реальных процессов приводит к меньшим значениям к.п.д. и именно это обстоятельство приводит к появлению

неравенства. Следует отметить, что до введения термина энтропия Рудольф Клаузиус использовал понятие ‘приведенная теплота’ — это соответствует уравнению выше.

Ниже будет рассмотрен простой пример с использованием законов термодинамики — достижение теплового равновесия в изолированной системе (эквивалент тепловой смерти). Он покажет, каким образом неравенство выше используется на практике и тем самым раскроет смысл такой записи.

Важно отметить, что знак неравенства относится не к энтропии как таковой, а к теплоте. Энтропия является функцией состояния и поэтому ее всегда можно рассчитать как разницу энтропий двух состояний $S_2 - S_1$, вне зависимости от того, каким образом происходил переход между состояниями.

С математической точки зрения обратная температура, выраженная в абсолютной шкале температур, является интегрирующим множителем который делает из неполного дифференциала теплоты полный дифференциал энтропии. Поэтому второй закон термодинамики можно также рассматривать как способ введения абсолютной шкалы температур. Можно показать, что введенная таким образом абсолютная температура согласуется с абсолютной температурой в уравнении состояния идеального газа (для одного моля $pV = RT$).

Математические преобразования, которые я опущу, позволяют получить рабочие выражения для нахождения изменения внутренней энергии и энтропии как функции температуры и объема $U(T, V)$ и $S(T, V)$:

$$dU = C_v dT + [T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p] dV$$

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dV$$

Для расчета обеих функций, внутренней энергии и энтропии, достаточно данных по теплоемкости и термического уравнения состояния. Еще раз следует обратить внимания, что в обоих уравнениях нет и не может быть неравенств — интеграл функции состояния не зависит от пути интегрирования. Более того, третий закон термодинамики позволяет определить абсолютную энтропию. Энтропия любого тела равна нулю при нуле Кельвина, поэтому интеграл от нуля Кельвина позволяет рассчитать абсолютную энтропию тела.

Теперь можно вернуться к неравенству, которое переводится в утверждение, что энтропия изолированной системы ($V = \text{const}$ и $U = \text{const}$) при протекании неравновесных (самопроизвольных) процессов возрастает:

$$(dS)_{U,V} \geq 0$$

Рост энтропии изолированной системы продолжается до достижения равновесного состояния, когда значение энтропии достигает максимума. Это открывает возможность проведения расчета равновесного состояния.

Рассмотрим это на простейшем примере, когда изолированная система состоит из двух подсистем, с одинаковой теплоемкостью ($C_{V,1} = C_{V,2}$) и отделенных друг от друга неподвижной перегородкой — индекс 0 характеризует начальные значения температур:

$$T_{1,0} \mid T_{2,0}$$

Объемы подсистем таким образом не меняются и единственная возможность изменений связана с температурами — перегородка пропускает теплоту. Примем, что переход внутренней энергии в виде теплоты происходит таким образом, что в обеих подсистемах не возникает градиентов температур. Такое предположение соответствует нахождению обеих подсистем в состоянии локального равновесия.

Полная система с другой стороны не находится в состоянии равновесия, поскольку возможен обмен энергией между подсистемами. Задачей становится рассмотрение всех возможных состояний полной системы. По условию задачи изменения внутренней энергии подсистем должны быть равны между собой с обратным знаком (полная энергия сохраняется: $U = U_1 + U_2 = \text{const}$), что в случае одинаковых теплоемкостей приводит к простому соотношению между температурами:

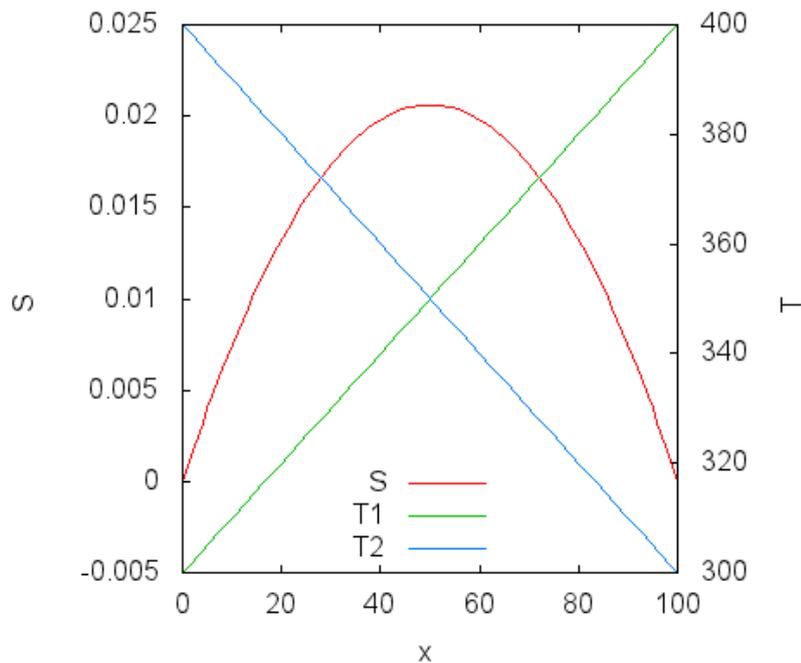
$$\begin{aligned} dU_1 &= -dU_2 \\ C_V dT_1 &= -C_V dT_2 \\ T_1 &= T_{1,0} + x \mid T_2 = T_{2,0} - x \end{aligned}$$

Переменная x показывает возможные изменения температур, повышение температуры в одной подсистеме равно понижению температуры в другой. Суммарная внутренняя энергия от x не зависит, поскольку постоянство суммарной внутренней энергии заложено в вывод последнего соотношения.

В то же время суммарная энтропия зависит от значений текущих температур в подсистемах, то есть, от значения x . В уравнении ниже взят интеграл энтропии при изменении температуры, а S_0 обозначает суммарную энтропию в начальном состоянии:

$$\begin{aligned} S &= S_1 + S_2 = S_0 + C_V \ln \frac{T_1}{T_{1,0}} + C_V \ln \frac{T_2}{T_{2,0}} \\ S &= S_0 + C_V \ln \frac{T_{1,0} + x}{T_{1,0}} + C_V \ln \frac{T_{2,0} - x}{T_{2,0}} \end{aligned}$$

Перед последним шагом рассмотрим график функции зависимости суммарной энтропии от x . Он построен для случая начальных температур 300 К и 400 К, при этом $S_0=0$, $C_V=1$.



Изменение температуры показано на правой оси ординат: $T_1 = 300 + x$, $T_2 = 400 - x$, изменение энтропии на левой. Энтропия достигает максимума при $x = 50$, когда температуры подсистем становятся равными. Это согласуется с ожиданиями — равновесное состояние всей системы соответствует термическому равновесию между подсистемами.

Максимум энтропии соответствует равенству нулю производной энтропии, это позволяет получить ответ в общем виде:

$$dS/dx = 0, \quad x = (T_{2,0} - T_{1,0})/2$$

$$T_{2,eq} = T_{1,eq} = (T_{2,0} + T_{1,0})/2$$

Пример выше показывает, как можно использовать энтропию изолированной системы для расчета равновесного состояния. Пример также показывает, что из неравенства во втором законе термодинамики следует невозможность самопроизвольного перехода внутренней энергии в виде теплоты от более горячего тела к более холодному. Важно отметить, что такое является следствием только второго закона термодинамики, поскольку такой процесс не нарушает первый закон. Именно поэтому изменение энтропии в изолированной системе ассоциируется со стрелой времени; можно сказать, что возрастание энтропии в изолированной системе задает направление самопроизвольных процессов.

На языке тепловых машин неравенство отражает несимметричность работы и теплоты. Всю работу можно превратить в теплоту, но только часть теплоты можно превратить в работу. В этом случае в изолированной системе, которая включает в себя как тепловую машину, так и окружающие тела, постепенно теряется возможность совершения работы. Полная энергия сохраняется, но при достижении полного равновесия в изолированной системе теряется возмож-

ность совершения работы.

Рассмотренный пример допускает пессимистическое истолкование в виде так называемой тепловой смерти вселенной. Рудольф Клаузиус после введения энтропии не упустил возможность перенести сказанное на всю вселенную: 'Die Energie der Welt ist konstant. Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu. (Энергия мира постоянна, энтропия мира стремится к максимуму)'. Это классический пример экстраполяции, когда результаты исследования тепловой машины без промедления и колебаний переносятся на весь мир.

Следует сразу же сказать, что в классической и статистической термодинамики полностью игнорируется силы гравитации, поэтому перенос результатов на всю вселенную следует рассматривать как метафору. Я не хочу сказать, что метафора неправильная, например, лорд Байрон еще в 1816 году до создания термодинамики в стихотворении *Тьма* живо описал процесс вымирания человечества без поступления энергии Солнца — см. [Лорд Байрон о тепловой смерти](#) (в конце заметки по приведенной ссылке). Тем не менее, ни классическая, ни статистическая термодинамика не позволяет рассчитать энтропию вселенной; для этого требуется коренное изменение формализма — про это нельзя забывать при обсуждении космологии.

Более правильная метафора тепловой смерти на базе обычной термодинамики — это теплоизолированный и закрытый бункер. Нельзя забывать, что возрастание энтропии в обычной термодинамике связано только с изолированной системой, то есть, с таким бункером. Должно быть понятно, что помещение живого в такой бункер с течением времени приведет к смерти. Также должно быть понятно, что воображаемые антиэнтропийные механизмы в биологии не помогут избежать смерти в таком бункере. В этом основная проблема разговоров про энтропию на популярном уровне — метафоры порядка и беспорядка, происходящие впрочем от самих физиков, ведут к неправильному восприятию понятия энтропии биологами и гуманитариями.

Приложение

Сценарий Gnuplot для построения графика:

```
set terminal png enhanced size 500,400
set output 'fig1.png'
set xlabel 'x'
set ylabel 'S'
set y2label 'T'
set y2tics
set ytics nomirror
set key center bottom
plot [x=0:100] log((300+x)/300)+log((400-x)/400) title 'S', 300+x axis x1y2
title 'T1', 400-x axis x1y2 title 'T2'
```

Обсуждение

<https://evgeniirudnyi.livejournal.com/344794.html>

Замерзание переохлажденной воды

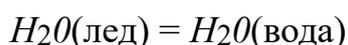
Рассмотрена термодинамика замерзания переохлажденной воды в изолированной системе. Происходит самопроизвольный переход к гетерогенному равновесию из льда и воды при температуре фазового равновесия.

Продолжу рассмотрение возрастания энтропии в изолированной системе на примере переохлажденной воды при -2°C (271.15 К). Напомню, что если проводить медленное охлаждение воды в специальном сосуде, где отсутствуют центры кристаллизации, то можно переохладить воду ниже температуры замерзания. Переохлажденная вода находится в метастабильном состоянии и она будет самопроизвольно переходить в лед либо при внесении центров кристаллизации, либо в результате флуктуаций; хотя в последнем случае возможно придется несколько подождать.

Этот пример хорош тем, что энтропия переохлажденной воды больше энтропии льда, что не мешает началу процесса превращения переохлажденной воды в лед. Правда, в изолированной системе все закончится гетерогенным равновесием из льда и воды при температуре фазового равновесия. Тем не менее, это даст возможность для любителей метафоры порядка и беспорядка сравнить хаос в переохлажденной воде с таковым при достижении гетерогенного состояния из льда и воды.

Обычно фазовые равновесия обсуждаются для закрытых систем при постоянном давлении и температуры. В этих координатах строится фазовая диаграмма, на которой видны условия существования фаз: льда, воды, паров воды и фазовых равновесий между ними. При постоянном давлении и температуре условием самопроизвольного протекания процессов и критерием равновесия является энергия Гиббса, которая стремится к минимуму.

Рассмотрим фазовую реакцию плавления льда:



Протекание реакции в ту или иную сторону при постоянных давлении и температуре определяется энергией Гиббса реакции, которая в свою очередь связана с энтальпией и энтропией реакции:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Символ Δ означает разницу мольных энергий Гиббса воды и льда при заданных температуре и давлении (в нашем случае атмосферном давлении):

$$\Delta G = G(T, p, 1 \text{ моль воды}) - G(T, p, 1 \text{ моль льда})$$

Для упрощения выкладок будем использовать приближение независимости теплоемкостей от температуры; более того, примем, что теплоемкость воды равна теплоемкости льда. Таким образом: $\Delta C_p = 0$. Мольные теплоемкости воды и льда на самом деле несколько отличаются [75 Дж/(моль К) и 38 Дж/(моль К)

соответственно]. Лучшим приближением было бы $\Delta C_p = const$, но это несколько усложнит выкладки, поэтому будет использоваться среднее значение теплоемкости 56.5 Дж/(моль К) как для воды, так и для льда. В этом приближении энтальпия и энтропия реакции не зависят от температуры: $\Delta H = const$ и $\Delta S = const$.

Рассмотрение фазовой реакции превращения льда в воду при постоянном давлении и температуре сводится к знаку энергии Гиббса. Для анализа удобно вначале выразить энтропию плавления через энтальпию плавления:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_{eq}}$$

Уравнение выше получается из равенства $\Delta G = 0$ при равновесной температуре плавления (T_{eq}). Важно отметить, что плавление льда требует энергии и энтальпия плавления положительна (6010 Дж/моль). Это в свою очередь приводит к положительной энтропии плавления льда — энтропия воды больше энтропии льда.

Энергию Гиббса фазовой реакции теперь можно выразить только через энтальпию плавления и текущую температуру:

$$\Delta G = \Delta H \left(1 - \frac{T}{T_{eq}}\right)$$

В таком виде ниже представлен анализ возможных состояний; напомним, что при постоянном давлении и температуре критерием равновесия является минимум энергии Гиббса, при этом фазовая реакция идет до конца в случае в случае отличия энергии Гиббса от нуля:

$T = T_{eq}$	$\Delta G = 0$	равновесие
$T > T_{eq}$	$\Delta G < 0$	устойчива вода
$T < T_{eq}$	$\Delta G > 0$	устойчив лед

Преимущества рассмотрения химических и фазовых реакций при постоянном давлении и температуре связано с процедурой осуществления такого состояния: температура задается термостатом, давление — атмосферой. При этом теплообмен с окружением позволяет не думать о влиянии выделяющейся или требующейся энергии для протекания реакции; термостат сохраняет температуру постоянной.

В изолированной системе выделяющаяся энергия идет на нагрев компонентов системы и таким образом температура системы зависит от степени протекания реакции. Выкладки несколько усложняются, но в рамках сделанного приближения о равенстве теплоемкостей воды и льда уравнения остаются еще сравнительно простыми. Правда, в случае изолированной системы потребуется еще одно приближение о равенстве мольных объемов (плотностей) воды и льда: $\Delta V = 0$. В изолированной системе внутренняя энергия и объем постоянны. Без приближения выше протекание фазовой реакции будет вести к изменению

давления, которое, строго говоря, влияет на фазовое равновесие. Это в свою очередь усложняет выкладки.

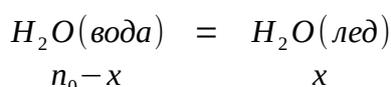
С другой стороны, можно сказать, что рассмотрение ниже будет проведено для теплоизолированной системы с постоянным давлением. В этом случае энтропия также является критерием равновесия:

$$(dS)_{H,p} \geq 0$$

В случае приближения о равенстве молярных объемов это совпадает с рассмотрением изолированной системы:

$$(dS)_{U,V} \geq 0$$

Для удобства перепишем фазовую реакцию в обратном направлении и введем химическую переменную x :



В начальном состоянии есть n_0 молей переохлажденной воды, x показывает уменьшение числа молей воды, а также число молей образовавшегося льда. Отмечу, что энтропия и энтальпия замерзания воды меняют знак по сравнению с таковыми величинами при плавлении льда. Ниже по-прежнему будут рассматриваться энтальпия и энтропия плавления льда.

Начнем с баланса энергии, она остается постоянной — энтальпия реакции идет на нагревание компонентов (воды и льда). В данном случае только следует отметить, что формально энтальпия замерзания воды отрицательна, поскольку в экзотермической реакции считается, что энергия отдается окружению. В нашем случае энергия остается в системе и поэтому следует использовать положительное значение энтальпии плавления — температура компонентов должна увеличиться.

Еще раз отмечу, что приближение о равенстве теплоемкостей воды и льда делает это уравнение достаточно простым, что в свою очередь дает простое выражение для температуры компонентов как функции химической переменной (T_0 — начальная температура переохлажденной воды):

$$Q = x \Delta H = \{C_p(n_0 - x) + C_p x\}(T - T_0) = n_0 C_p (T - T_0)$$

$$T = \frac{x \Delta H}{n_0 C_p} + T_0$$

Следующий шаг — выражение для энтропии системы как функции химической переменной. Ниже индекс 1 относится к воде, а индекс 2 ко льду. Также приближение о равенстве теплоемкостей воды и льда делает это выражение сравнительно простым:

$$S = (n_0 - x)S_1 + xS_2$$

$$S = (n_0 - x)[S_{1,0}(T_0) + C_p \ln(\frac{T}{T_0})] + x[S_{2,0}(T_0) + C_p \ln(\frac{T}{T_0})]$$

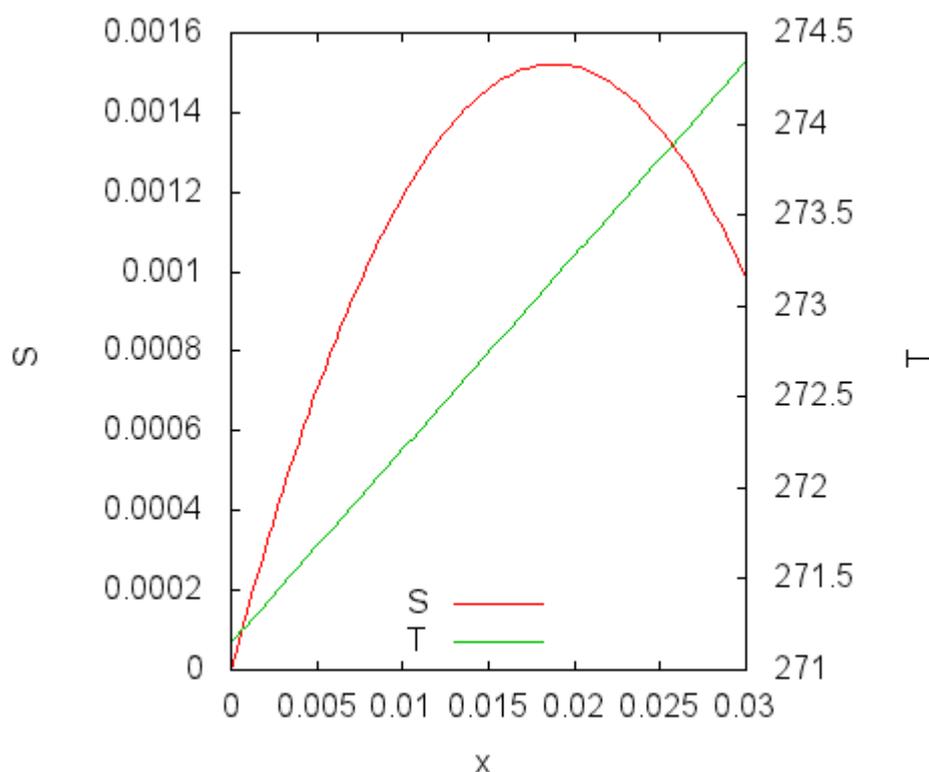
$$S = n_0 S_{1,0}(T_0) + n_0 C_p \ln(\frac{T}{T_0}) - x \Delta S$$

Последнее уравнение получено после перегруппировки слагаемых. В нем можно выделить начальную энтропию переохлажденной воды, изменение энтропии воды и льда при нагревании и изменение энтропии реакции. Использована положительная энтропия плавления льда, поэтому перед последним слагаемым появился минус. Нагревание компонентов увеличивает энтропию, протекание реакции ее уменьшает.

Теперь подставим выражение для температуры как функции химической переменной и также выразим энтропию плавления через энтальпию; получится заключительное выражение для изменения энтропии как функции химической переменной. Поскольку энтропия переохлажденной воды в начальном состоянии является константой, она перенесена в левую часть уравнения:

$$S - n_0 S_{1,0}(T_0) = n_0 C_p \ln(\frac{x \Delta H}{n_0 C_p T_0} + 1) - x \frac{\Delta H}{T_{eq}}$$

График правой части ($n_0 = 1$) приведен ниже. Левая ось ординат показывает изменение энтропии, правая — температуру системы:



Видно, что замерзание переохлажденной воды по мере протекания реакции (увеличение химической переменной x) вызывает рост температуры

компонентов. До определенного значения рост температуры компонентов перевешивает уменьшение энтропии в ходе реакции и энтропия системы возрастает. После определенного значения, которое соответствует равновесию, энтропия начинает убывать. Это связано с тем, что получается перегретый лед.

Максимум энтропии соответствует равновесной температуре плавления льда. На графике этот факт не так заметен, но это можно увидеть при взятии производной от последнего уравнения — после ряда операций по упрощению получается следующее несложное уравнение для химической переменной при равновесии:

$$dS/dx=0 \Rightarrow x=n_0C_p(T_{eq}-T_0)/\Delta H$$

Можно проверить, что именно это значение химической переменной дает температуру компонентов, равную T_{eq} .

Итак, в рамках ряда упрощений получается сравнительно несложное описание процесса замерзания переохлажденной воды в теплоизолированной системе. Оно наглядно показывает происходящее: уменьшение энтропии в ходе образования льда из переохлажденной воды компенсируется нагревом смеси. В результате получается гетерогенная система из льда и воды при равновесной температуре фазового перехода. Этой системе соответствует максимум энтропии, поскольку дальнейшее протекание реакции привело бы к образованию перегретого льда.

Приложение

Сценарий Gnuplot для построения графика:

```
set terminal png enhanced size 500,400
set output 'fig1.png'
set xlabel 'x'
set ylabel 'S'
set y2label 'T'
set y2tics
set ytics nomirror
set key center bottom
plot [x=0:0.03] 56.5*log(x*6010/(56.5*271.15)+1)-x*6010/273.15 title 'S',
271.15+x*6010/56.5 axis x1y2 title 'T'
```

Обсуждение

<https://evgeniirudnyi.livejournal.com/345363.html>

Глобальное и локальное тепловое равновесие в классической термодинамике

Обоснование и аксиоматизация классической термодинамики. Отличие между локальным и глобальным термическим равновесием. Формулировка Клаузиуса и неравновесные состояния в классической термодинамике.

В статистической термодинамике не удалось обосновать второй закон термодинамики в полном объеме и в настоящее время можно встретить спектр утверждений от статистического характера до субъективности энтропии. Увидел статьи, авторы которых хотят вернуть фундаментальность второго закона путем демонстрации его связи с первым законом. Логика такая — нарушение второго закона ведет к нарушению первого закона, поэтому второй закон так же фундаментален, как и первый.

Одна статья основана на использовании цикла Карно и имеет длинное название *‘Вы, конечно, знаете второй закон термодинамики, знаете ли вы о его связи с другими законами физики и химии?’* В ней есть неплохая подборка ссылок на статьи, в которых говорится о предполагаемых нарушениях второго закона. В то же время само доказательство основано на ошибке, когда энтропия и неравенство Клаузиуса выводятся на уровне невозможности вечного двигателя первого рода. После этого авторы вспоминают про вечной двигателя второго рода и хотят доказать, что он нарушает первый закон. В данном случае только скажу, что по ходу истории было предпринято немало попыток вывести второй закон из первого, но все они оказались unsuccessfulными.

Другая статья связана с контрфактуальным мысленным экспериментом, озвученным в названии статьи *‘Что, если бы энергия перетекала из холодного состояния в горячее?’* (см. также последующие статьи авторов). По мнению авторов отрицание формулировки второго закона по Клаузиусу *‘теплота сама собой не может переходить от тела холодного к телу горячему’* ведет к отрицанию существования теплового равновесия. Это в свою очередь делает невозможным введение температуры и теплоты и тем самым первого закона термодинамики. Ниже я остановлюсь на обсуждении такой логики, поскольку она дает хороший повод для обсуждения обоснования и аксиоматизации классической термодинамики.

Начну с утверждения общего характера. Классическая термодинамика, неравновесная термодинамика и статистическая термодинамика являются тремя разными теориями физиками. Между ними есть свои связи, поскольку в конечном итоге предполагается, что они описывают один мир. Тем не менее, построение этих теорий отличается друг от друга, а также они выражаются разными математическими формализмами. Формализм классической термодинамики можно выразить двумя уравнениями:

$$dU = T dS - p dV + \sum \mu_i dn_i$$

$$dS \cong \frac{dQ}{T}$$

Первое уравнение является объединенным выражением первого и второго законов термодинамики. При рассмотрении дополнительных эффектов, например, в электрохимии, в нем появляются дополнительные слагаемые. Второе уравнение называется неравенством Клаузиуса и оно позволяет проводить расчет равновесных состояний. Отмечу, что Анри Пуанкаре и Пьер Дюгем обобщили это неравенство на случай неоднородной температуры окружения системы.

Отличие от неравновесной термодинамики заключается в отсутствии времени в явном виде, а отличие от статистической термодинамики связано с описанием системы без использования атомно-молекулярных представлений. Обсуждение ниже связано с температурой, которая присутствует в обоих уравнениях. Температура отсутствует в классической механике и таким образом необходимо специальное рассмотрение, что такое температура.

Введение температуры в классической термодинамике связывают с нулевым законом термодинамики, который вводит температуру как транзитивное свойство термического равновесия между системой и термометром. Термин 'нулевой закон термодинамики' в явном виде появился в книге 'Статистическая термодинамика' Р. Фаулера и Э. Гуггенгейма (Fowler R.H., Guggenheim E.A., *Statistical Thermodynamics*, 1939), но само по себе такое утверждение идет со времен становления практической температурной шкалы. Я видел утверждение о температуре как свойстве теплового равновесия в явном виде у Пуанкаре и Дюгема, но скорее всего в таком виде про температуру говорилось и ранее; просто это не называлось законом.

Добавление 11.08.2034. Увидел про транзитивность температуры у Эрнста Маха; было сказано, что из того, что он видел, первым о транзитивности температуры явно сказал Максвелл в '*Теории тепла*'. Нашел первое издание книги Максвелла 1871 года и, действительно, там стоит в явном виде (Chapter II. *On Thermometry, or the Theory of Temperature*) то, что в настоящее время называется нулевым законом термодинамики.

В стандартном обосновании формализма классической термодинамики температура связывалась с введением практической температурной шкалы (тепловое равновесия и нулевой закон), а далее в рамках второго закона доказывалось существование абсолютной термодинамической температуры. В стандартном изложении некоторую сумятицу вносит обстоятельство, что тепловое равновесие можно далее доказать из неравенства Клаузиуса. Также объединенное уравнение выше дает возможность определить термодинамическую температуру как производную энергии по энтропии. Таким образом, в обычном изложении термодинамики может показаться, что начало зависит от

конца.

С точки зрения математиков такое построение формализма классической термодинамики выглядело нелогичным; математики, по всей видимости, хотели упростить обоснование формализма. Существуют аксиоматизации термодинамики с другой последовательностью построения; например, см. аксиоматизацию в статье Либа и Ингвасона 1999 года, Lieb & Yngvason 'The physics and mathematics of the second law of thermodynamics'. Вначале вводится энтропия, а после этого из существования энтропии вводится температура. Нулевой закон становится не нужным, но следует отметить, что аксиоматизации термодинамики выглядит ничуть не легче, поскольку Либ и Ингвасон начинают с введения пятнадцати аксиом.

Теперь можно вернуться к статье с мысленном эксперименте о мире, в котором нарушен второй закон в формулировке Клаузиуса. В рамках аксиоматизации в духе Либа и Ингвасона получается действительно неприятная ситуация, поскольку отказ от энтропии ведет к отказу от температуры и теплового равновесия. С другой стороны, формулировка Клаузиуса появилась в стандартном построении классической термодинамики, когда вполне можно отделить первый закон от второго закона.

Ниже предлагаются небольшие изменения в нулевом законе, которые позволяют избежать зависимости начала от конца. Идея связана с использованием отличия между локальным и глобальным равновесием — нулевой закон вводит локальное термическое равновесие, а второй закон (максимум энтропии в изолированной системе) ведет к глобальному равновесию. Отделение локального от глобального равновесия также позволяет лучше рассмотреть вопрос о неравновесных состояниях в классической термодинамике. В конце я вернусь к предложениям математиков.

Рассмотрим эту идею на примере достижения глобального теплового равновесия в случае медленного теплообмена между двумя подсистемами, каждая из которых находится в состоянии локального теплового равновесия, см. предыдущую заметку: «*Законы термодинамики. Простейший пример тепловой смерти*». Этот пример наглядно показывает возможность четкого отделения первого закона от второго. Согласно первому закону энергия может переходить от одной подсистемы к другой в любом направлении, то есть, не составляет представить себе в мысленном эксперименте нарушение формулировки Клаузиуса при сохранении понятия температуры и локального термического равновесия. На уровне первого закона существует набор возможных неравновесных состояний, показанных линией на рисунке, что, кстати, показывает возможность описания неравновесного состояния в классической термодинамике. Неравенство Клаузиуса является обобщением формулировки Клаузиуса и оно необходимо для нахождения состояния глобального термического равновесия, что соответствует максимуму на кривой энтропии системы.

Рассмотренный пример показывает, что необходимое изменение при обычном обосновании термодинамики связано с ограниченной трактовкой нулевого закона как существования локального термического равновесия. Это, конечно, всегда неявно подразумевалось в существующей практике термодинамики. Никто не предполагал, что согласно нулевому закону температуры всех подсистем в рассматриваемой системе обязаны быть одинаковыми между собой. Всегда считалось возможным взять подсистемы с разными температурами, а после этого привести их в термический контакт. Тем не менее, введение локального термического равновесия в явном виде как предпосылки построения термодинамики позволяет исключить мысленные эксперименты, в которых нарушение формулировки Клаузиуса ведет к отказу от температуры и локального термического равновесия.

В рассмотренном примере систему можно назвать прерывной — она состоит из подсистем, в каждой из которых температура одинакова во всей области. Можно обобщить такие системы на случай одной системы с полем температур. Вспомним уравнение теплопроводности на основе закона Фурье; оно основано на наличии поля температур, когда предполагается существование своей температуры в каждой точке температурного поля. При введении нулевого закона необходимо подчеркнуть его совместимость с уравнением теплопроводности. Закон Фурье появился до создания термодинамики и ни у кого не было сомнений, что в термодинамике рассматривается та же самая температура, что и в законе Фурье. Следовательно нулевой закон должен быть совместим с понятием температурного поля.

Рассмотренный пример обобщается на случай поля температур путем разбиения исходной системы на бесконечно малые подсистемы и при переходе к вариационному исчислению. Такое рассмотрение является стандартным со времен Гиббса. Оно подчеркивает как разницу между локальным и глобальным термическим равновесием, так и возможность использования энтропии при рассмотрении неравновесного состояния системы с температурным полем. При таком построении термодинамики отказ от формулировки Клаузиуса ни в коем случае не приводит к отказу от существования поля температур.

Отмечу, что уравнение теплопроводности в этой ситуации само по себе приводит к глобальному равновесному состоянию при устремлении времени к бесконечности. Возникает общий вопрос, почему термодинамика не была объединена с уравнением теплопроводности. Другими словами, почему в классической термодинамике отсутствует время в явном виде, а неравновесные состояния появляются только в неравенстве Клаузиуса.

Причина связана с тем, что термодинамика возникла при рассмотрении работы тепловых машин, когда полное рассмотрение всех процессов в духе закона Фурье было невозможно. Более того, попытки создания неравновесной термодинамики не завершены вплоть до настоящего времени — см. [‘От неравенства Клаузиуса к обобщенной неравновесной термодинамике’](#). Таким

образом, решение об отделении классической термодинамики от транспортных уравнений следует считать крайне удачным, поскольку оно привело к созданию работоспособного формализма, который уже порядка ста пятидесяти лет используется на практике в решении многочисленных задач в инженерном деле и химии .

Существование температуры в виде поля температур задает границы рассмотрения неравновесных состояний в классической термодинамике. В статистической термодинамике вводится время локальной термализации — достижения состояния близкого к распределению Максвелла-Больцмана в локальном масштабе; это соответствует появлению локальной температуры. В ситуации без достижения термализации появляются неравновесные состояния за пределами классической термодинамики. В данном случае неравенство Клаузиуса следует воспринимать как постулат на основе имеющегося опыта о достижении термализации на пути к глобальному равновесному состоянию.

Введение отличия локального от глобального равновесия позволяет взглянуть на аксиоматизацию термодинамики другими глазами. Математики должны ответить на вопрос, позволяет ли проведенная ими аксиоматизация термодинамики ввести в рассмотрение поле температур. Точно также, сторонники определения температуры как производная внутренней энергии по энтропии должны сказать, можно ли таким образом ввести температурное поле. В случае невозможности рассмотрения температурного поля не следует придавать этим попыткам большого значения, поскольку в этом случае невозможно создание полноценной классической термодинамики.

Я не знаю, как ответили бы на этот вопрос Либ и Ингвасон. Честно признаюсь, что я не стал разбираться со статьей. Одна из причин изложена выше, я не вижу необходимости менять стандартное построение термодинамики. Другая причина связана с тем, что я не увидел ответ на вопрос, что дает такая аксиоматизация с практической точки зрения. У меня не сложилось впечатления, что это принесет хоть какую-то пользу в плане практического использования математического формализма классической термодинамики; поэтому я отложил статью в сторону после ознакомления с планом математиков по достижению строгости с точки зрения математики.

В заключение отмечу другое новшество из математики — контактная геометрия. Приведу высказывание Арнольда по этому поводу:

‘Каждый математик знает, что невозможно понять ни один элементарный курс термодинамики. Причина в том, что термодинамика основана — как недвусмысленно провозгласил Гиббс — на довольно сложной математической теории, на контактной геометрии.’

Мое предварительное ознакомление с темой показало, что все по сути дела остается на своих местах, поскольку математический формализм классической термодинамики в начале заметки введен Гиббсом. Изменения касаются

использования нового ‘птичьего’ языка для работы с дифференциалами функции нескольких переменных, что в свою очередь приводит к бОльшей строгости со стороны математики. Не уверен, что новый язык дает особые преимущества для тех, кто знаком со старым языком рассмотрения дифференциалов, производных и интегралов функции нескольких переменных, но жизнь не стоит на месте. Возможно, что новым поколениям термодинамиков придется говорить на новом ‘птичьем’ языке контактной геометрии. С другой стороны, в отличие от статьи Либа и Ингвасона сам формализм Гиббса остается без изменений. Интересно, знал ли Гиббс, что он использовал контактную геометрию?

Информация

Qiong Ye, Jeremy Cocks, François-Xavier Machu, and Qiuping A. Wang. *You certainly know the second law of thermodynamics, Do you know its connection to other laws of physics and chemistry?* The European Physical Journal Plus 137, no. 11 (2022): 1-11.

Harvey S. Leff, Richard Kaufman. *What if energy flowed from cold to hot? Counterfactual thought experiments.* The Physics Teacher 58, no. 7 (2020): 491-493.

Richard Kaufman, Harvey Leff. *Interdependence of the first and second laws of thermodynamics.* The Physics Teacher 60, no. 6 (2022): 501-503.

Richard Kaufman, *The first and second laws of thermodynamics are logically equivalent.* International Journal of Mechanical Engineering Education (2024): 03064190231226358.

Обсуждение

<https://evgeniirudnyi.livejournal.com/366143.html>

II. Эткинс: Порядок и беспорядок в природе

Обсуждение книги. Критикуется связь энтропии с порядком и хаосом. Предлагаются альтернативные аналогии и метафоры, которые можно было бы использовать при обсуждении энтропии.

Питер Эткинс является автором прекрасных учебников по физической химии, в которых он смог найти хорошее сочетание доступности и строгости изложения. Именно поэтому его книга *‘Порядок и беспорядок в природе’* меня сильно расстроила. Одно дело когда о связи энтропии с хаосом говорят люди, малознакомые с термодинамикой, совсем другое — когда к этому подключаются профессионалы. Метафора ‘энтропия — это хаос’ вошла в общественное сознание явно не без участия ученых; винить только журналистов в этом никак не получится.

Следует отметить, что Эткинс хотел изложить идеи классической и статистической термодинамики без уравнений, поэтому ему требовались аналогии и метафоры. При этом, по всей видимости Эткинс опирался на *‘Порядок из хаоса’* Пригожина. Как бы то ни было, Эткинс передает главную идею книги таким образом:

‘Мы увидим, что естественные, самопроизвольно происходящие процессы — это переход от порядка к хаосу; в строго количественном смысле подобные явления вызываются стремлением к хаосу и разложению.’

Именно из изложения такого рода у людей, плохо знающих термодинамику, возникает убеждение, что против энтропии надо бороться всеми силами, иначе не выживешь. Из книги Эткинса такой поворот мысли напрямую не следует, но вряд ли можно его избежать. Ниже я предложу другие аналогии и метафоры, которые с моей точки зрения более адекватно отражают суть энтропии на уровне качественных рассуждений и помогают избежать радикальных выводов о необходимости борьбы с энтропией.

Вначале о научно-популярных книгах по физике без уравнений. Мне нравятся такие книги, поскольку они дают возможность получить общее представление, о чем идет речь в современной космологии, теории струн, квантовой механики. В то же время на качественном уровне вряд ли можно говорить о достижении понимания той или иной теории. Понимание физической теории позволяет предсказать решение той или иной задачи без проведения математических выкладок, но в спорных ситуациях невозможно обойтись без знания соответствующих уравнений.

В этом смысле понимание физики можно достичь лишь путем решения задач, после чего появляется возможность предсказать решение новых задач на качественном уровне. Знакомство с предметом на качественном уровне позволяет ощутить некоторый смысл произносимого физиками, но нельзя рассчитывать на большее. В последнем случае большую роль играют

использованные аналогии и метафоры, поскольку непрофессионалы будут вольно или невольно опираться на них в своих представлениях о значении теории для мира, в котором мы живем.

Следует отметить, что в целом Эткинсу удалось найти неплохой путь качественного рассмотрения разницы между теплотой и работой, разбора принципа работы тепловых двигателей, цикла Карно, цикла Стирлинга, тепловых насосов, энергетики химических и биохимических реакций. В то же время по-моему не было необходимости вводить в рассмотрение хаос и порядок; это приводит только к неправильным ассоциациям.

Под хаосом Эткинс понимает равновесное состояние газа в изолированной системе:

‘Такое поведение вселенной можно трактовать как установление хаоса. Газ — это облако случайно движущихся частиц ... Частицы мчатся во всех направлениях, сталкиваясь и отскакивая друг от друга после каждого столкновения.’

К сожалению, Эткинс назвал изолированную систему вселенной. В книге есть отличие между вселенной с маленькой буквы и с большой, но в таком виде это отличие будет явно проигнорировано в умах читателей. Проблема в том, что в обыденной жизни человек не сталкивается с изолированными системами. Поэтому в научно-популярной изложении следует оставить этот термин без изменения, а в качестве аналогии предложить не вселенную, а закрытый бункер в горах.

Следующая проблема связана с рассмотрением в книге только газообразного состояния. Кстати, даже связь равновесного состояния газа с хаосом также спорна. Возьмите стакан и переверните его. Внутри стакана будет находиться воздух в равновесном состоянии. Почему такое состояние воздуха внутри стакана следует назвать хаосом, а не порядком? Как бы то ни было, равновесное состояние изолированной системы не обязательно должно соответствовать газообразному состоянию. Возьмем лед при -2°C ; равновесное состояние такой системы будет соответствовать именно кристаллу льда. Эткинс как раз рассматривает кристаллы как идеал порядка, поэтому нельзя автоматически ассоциировать равновесное состояние изолированной системы с хаосом.

По всей видимости исходное высказывание про хаос и разложение соответствует представлению о жизни в рамках метафоры бункера. Если поместить в бункер живой организм, то в конечном итоге он умрет и разложится, поскольку достижение равновесия в изолированной системе несовместимо с жизнью. Высказыванию Эткинса ниже в таком случае еще можно было бы придать смысл при условии, что хаос тождественен энтропии по определению:

‘Возможны локальные уменьшения хаоса, которые воспринимаются как

появление определенной структуры; однако они неизменно сопровождаются соответствующим увеличением хаоса где-либо в другом месте.’

Проблема однако в том, что понятие хаоса многозначно и гораздо проще использовать понятие энтропии, в этом случае по крайней мере понятно, про что идет речь. Хаос же в общем случае может означать что угодно, в зависимости от предпочтений человека.

В любом случае сказанное выше справедливо только для изолированной системы. Использование в книге термина вселенная ведет к тому, что именно это обстоятельство по всей видимости будет опущено читателями. В научно-популярных книгах следует подчеркнуть, что нельзя автоматически перенести этот результат на всю Вселенную, поскольку как в классической, так и в статистической термодинамике игнорируется сила притяжения. При рассмотрении происходящего в бункере можно предсказать достижение равновесного состояния, которое не совместимо с жизнью. При разговоре о космологии вначале следует разработать термодинамику с учетом сил притяжения. Без этого разговор об энтропии вселенной не имеет смысла. В книге Эткинса это не сделано.

Важно отметить, что Земля не является изолированной системой. На Землю поступает поток энергии Солнца, и далее эта энергия рассеивается в космическое пространство. В этих условиях высказывание выше становится просто неприменимым. Более того, происходящее на Земле (возникновение жизни, биологическая эволюция и т.д.) никак не связано с процессами за пределами Земли, т.е. дела земные не влияют на космологические процессы вне Земли. К сожалению, Эткинс этого не подчеркнул, а использование им термина вселенная вместо изолированной системы как раз создает впечатление наличия такой связи.

Следующая проблематичная аналогия связана с переходом к уравнению Больцмана для энтропии. Эткинс даже утверждает, что это уравнение позволяет легче понять, что такое энтропия. По-моему, это заблуждение, поскольку число допустимых микросостояний практически невозможно использовать для решения практических задач — простота уравнения Больцмана обманчива. Обычный путь при решении задач заключается в переходе к статистической сумме и конфигурационному интегралу. Вряд ли возможно доходчиво объяснить все это в научно-популярной книге на качественном уровне.

Можно согласиться, что простейший случай, рассмотренный в книге Эткинса, в какой-то степени передает смысл числа допустимых микросостояний. Проблема однако в том, что на таком уровне знание остается полностью бесполезным. Приведу такой пример. Возьмем лед при -2°C и поместим его в изолированную систему. Энтропия переохлажденной воды при -2°C больше энтропии льда, это легко проверить в справочниках. Однако лед не будет превращаться в воду,

более того, если взять переохлажденную воду при -2°C и поместить ее в изолированную систему, то она замерзнет. Попробуйте объяснить такое поведение с использованием формулы Больцмана для энтропии — ничего не получится. В то же время на уровне классической термодинамики объяснение будет сравнительно простым.

Другая проблема с использованием формулы Больцмана связана с представлением о субъективности энтропии. Эткинс предупреждает об этом во введении:

‘Отсюда [из связи энтропии и теории информации], по нашему мнению, всего лишь один шаг до того, чтобы сделать заключение о полностью умозрительном характере понятия энтропии и о ее неразрывной связи с наблюдателем.’

Тем не менее, Эткинс при рассмотрении уравнения Больцмана говорит именно таким образом:

‘Представим себе следующий вопрос: сколькими способами можно произвести перестройки внутри системы, так чтобы внешний наблюдатель не заметил ее? Ответ на этот вопрос и дает нам величина W . Отметим, что в формулировке вопроса учтено то существенное, что характеризует переход от мира атомов к макроскопической системе, а именно «слепота» внешнего наблюдателя к «индивидуальностям» атомов, образующих систему. ... Если внешний наблюдатель, изучающий термодинамику, не заметил, что в системе произошло изменение, то состояние системы считается неизменным. Лишь «педантичный» наблюдатель, тщательно следящий за поведением каждого атома, будет знать, что изменение все-таки произошло.’

Вряд ли возможно в рамках такого рассмотрения на качественном уровне отстоять объективность энтропии, поскольку энтропия в явном виде связывается со слепотой наблюдателя. Кавычки не помогают, поскольку другой аналогии или метафоры предложить по сути дела невозможно. Опасения Эткинса во введении сбудутся и у читателя в голове останется связь энтропии с возможностями наблюдателя.

Итак, основная проблема использования аналогий и метафор в книге Эткинса связана с тем, что они дают однобокий взгляд на энтропию. Связь энтропии с хаосом закрепляет в общественном сознании уже сложившееся клише и мешает правильному пониманию энтропии. Ниже кратко мои предложения.

1) Следует всегда использовать понятие изолированной системы. Метафорой в данном случае служит бункер в горах. Нельзя забывать, что в обыденной жизни изолированные системы практически не встречаются и поэтому требуются постоянные напоминания, что возрастание энтропии связано исключительно с изолированной системой.

2) Нельзя ограничивать равновесное состояние газообразным состоянием. Важно подчеркнуть, что равновесное состояние в зависимости от условий может быть кристаллическим, жидким или газообразным, более того, в общем случае равновесное состояние включает одновременное наличие нескольких фаз. Требуется подчеркнуть многозначность значения слова хаос. Следует указать, что нет оснований для использования слова хаос во всех перечисленных равновесных состояниях.

3) Следует особо подчеркнуть, что классическую и статистическую термодинамику нельзя распространять на всю Вселенную, поскольку в формализме отсутствует сила притяжения. Дополнительно следует отметить, что Земля не является изолированной системой и что принцип увеличения энтропии в изолированной системе для Земли не действует.

4) Переход к молекулярно-кинетической теории не помогает, а только усложняет дело. Одна из проблем при переходе на этот уровень связана с представлением об атомах и молекулах в рамках представлений 19-ого века. Так, Эткинс при разговоре о хаосе в газе опирается на метафору бильярдных шаров: 'Частицы мчатся во всех направлениях, сталкиваясь и отскакивая друг от друга после каждого столкновения.' Однако следует сказать, что такое представление о микроуровне неправильно, поскольку необходим переход на уровень квантовой механики. Более того, именно развитие статистической термодинамики показало, что для достижения правильных результатов необходимо уйти от такого представления. Изложение правильных представлений на качественном уровне является слишком сложной задачей. Все рассмотренные задачи в книге Эткинса было бы проще рассмотреть на уровне классической термодинамике.

5) Введение молекулярно-кинетических представлений мало что добавляет при рассмотрении диссипативных систем. Поэтому рассмотрение жизни на уровне, проведенном в книге Эткинса, также можно ограничить уровнем классической термодинамики. Все, что можно сказать о жизни с точки зрения энтропии в термодинамике сводится к связи между энтропией и теплотой. Использование энергии химических реакций в живом организме приводит к выделению теплоты и излишняя теплота должна отводиться в окружение. Ничего другого термодинамическая энтропия о феномене жизни сказать не может. Следует добавить, что рассуждения Шрёдингера об отрицательной энтропии имеют смысл только в рамках отвода теплоты от организма в окружение. Важно еще раз отметить, что условия жизни на Земле не связаны с изолированной системой и поэтому говорить о возрастании энтропии при рассмотрении жизни на Земле нельзя.

Информация

П. Эткинс, *Порядок и беспорядок в природе*, 1987. P. W. Atkins, *The Second Law*, 1984.

Обсуждение <https://evgeniirudnyi.livejournal.com/340559.html>

Энтальпия и энергия Гиббса: математика и физика

Энтальпия и энергия Гиббса в классической термодинамике как пример формальных математических преобразований для получения более удобных выражений. Логика и практика их использования в термодинамике.

Энтальпия и энергия Гиббса в классической термодинамике являются хорошим примером использования формальных математических преобразований с целью получения более удобных выражений при организации экспериментальных данных в химической термодинамике. Этот пример демонстрирует неразрывную связь между математикой и теорией физики, а также связь конечных выражений с условиями проведения эксперимента и практикой использования теории при решении задач.

С точки зрения физики у вещества есть свойства, величины которых определяются текущим состоянием вещества и не зависят от пути получения этого состояния (отсюда термин функция состояния). Ничто не мешает взять комбинацию свойств в правильной размерности и назвать эту комбинацию свойств новым свойством вещества. В этом, конечно, виден определенный произвол, но рассмотрение логики и практики использования энтальпии и энергии Гиббса в термодинамике позволяет лучше понять происходящее.

В качестве точки отсчета возьму наиболее известные таблицы термодинамических свойств, созданные в США и СССР. Американцы более непосредственны и название американского справочника говорит само за себя: Joint Army-Navy-Air Force Thermochemical Tables (JANAF Thermochemical Tables). В Советском Союзе название было более мирным: *‘Термодинамические свойства индивидуальных веществ’*, но должно быть понятно, что начальные источники финансирования были связаны с аналогичными ведомствами.

В настоящее время таблицы термодинамических свойств доступны онлайн и перед переходом к последующему рассмотрению, я рекомендую на них взглянуть:

[NIST-JANAF Thermochemical Tables](#) (наберите, например, H₂O)

[Термодинамические свойства индивидуальных веществ](#) (откройте любой том и выберите *‘Таблица из справочника’* для любого вещества)

Формально энтальпия и энергия Гиббса связаны с преобразованиями Лежандра, которые переводят основное уравнение классической термодинамики в более удобную для использования форму. Основное уравнение, полученное при объединении первого и второго закона термодинамики, связывает пять функций состояния (свойства вещества): внутреннюю энергию (U), энтропию (S), объем (V), температуру (T , в абсолютной шкале температур) и давление (p):

$$dU = TdS - pdV$$

В этом уравнении энтропия и объем являются независимыми переменными, а

температура и давление производными внутренней энергии: $T = (\partial U/\partial S)_V$ и $p = -(\partial U/\partial V)_T$.

В практической работе более удобно работать с другими независимыми переменными и преобразования Лежандра позволяют достичь этой цели. Введение энтальпии ($H = U + pV$) является преобразованием Лежандра, которое меняет местами давление и объем — давление становится независимым переменным, а объем производной энтальпии:

$$dH = TdS + Vdp$$

Энергия Гиббса ($G = U + pV - TS = H - TS$) является двойным преобразованием Лежандра, которое дополнительно меняет местами энтропию и температуру — температура становится переменной, а энтропия производной:

$$dG = -SdT + Vdp$$

Важно отметить, что уравнения выше представляют собой формальные математические определения новых функций состояния, связанных с последующей заменой переменных. Эти математические операции ничего не добавляют к первому и второму закону термодинамики. По существу внутренняя энергия $U(S, V)$, энтальпия $H(S, p)$ и энергия Гиббса $G(T, p)$ являются эквивалентными функциями состояния, поскольку знание одной из них позволяет получить остальные в ходе необходимых математических преобразований.

Теперь следует вспомнить, что использование приведенных уравнений термодинамики на практике невозможно без проведения экспериментальных работ по измерению свойств вещества. Суть в том, что получение функций состояния внутренней энергии, энтальпии или энергии Гиббса связано с интегрированием дифференциальных уравнений. Это возможно только при наличии необходимой экспериментальной информации о термическом уравнении состояния вещества $V(p, T)$ (см. первый раздел «*Термическое уравнение состояния и термические коэффициенты*») и данных по калориметрии (см. [Теплота и калориметрия](#)). Другими словами, классическая термодинамика неразрывно связана с экспериментальными измерениями свойств, необходимых при использовании законов термодинамики.

В калориметрии измеряется количество теплоты (Q), которое в общем случае зависит от условий протекания процесса. Поскольку эксперименты в калориметрии проводятся при постоянном давлении, то требуется выражение для количества теплоты в таком процессе (Q_p). Согласно первому закону термодинамики оно равняется изменению энтальпии:

$$dQ_p = dU + pdV = d(U + pV) \Rightarrow Q_p = \Delta H$$

Уравнение показывает, что энтальпия отличается от внутренней энергии работой расширения, но важно помнить, что сказанное относится только к

процессам при постоянном давлении. В любом случае энтальпия оказывается функцией состояния, которую удобно использовать при обработке данных калориметрических экспериментов — при измерении энтальпии химических реакций и теплоемкости при постоянном давлении:

$$C_p = (\partial Q/\partial T)_p = (\partial H/\partial T)_p$$

Теоретически было бы возможно использовать результаты этих экспериментов для расчета внутренней энергии, но это потребовало бы использование термического уравнения состояния. Использование энтальпии позволяет отделить обработку результатов калориметрии от экспериментов по изучению термического уравнения состояния.

Для перехода к энергии Гиббса я выпишу неравенство из заметки ‘Неравенства в классической термодинамике’, которое определяет протекание самопроизвольного процесса в системе при постоянном внешнем давлении и температуре:

$$dU - T_{ex}dS + p_{ex}dV < 0$$

При рассмотрении системы, находящейся в температурном и механическом равновесии с окружением, то есть, системы, в которой внутри поддерживаются постоянные температура и давление, уравнение выше преобразуется следующим образом:

$$d(U - TS + pV) < 0 \quad \Rightarrow \quad dG < 0$$

Таким образом энергия Гиббса системы является критерием самопроизвольного протекания процессов при постоянных температуре и давлении и как следствие критерием расчета равновесного состояния в этом случае. Изменение энергии Гиббса в этих условиях позволяет дополнительно вычислить максимально возможное количество работы, поэтому энергию Гиббса также называют свободной энергией. Я не буду вдаваться в дальнейшие подробности, только скажу, что термодинамические таблицы индивидуальных веществ необходимы для построения энергии Гиббса системы, минимум которой дает искомое равновесное состояние системы.

Отмечу, что термодинамические таблицы организуют результаты огромного количества экспериментальных измерений в виде, удобном для последующего расчета равновесного состава с точки зрения того времени. В настоящее время таблицы в такой форме уже несколько устарели, поскольку вся процедура автоматизирована в программном обеспечении, в котором графический интерфейс позволяет организовать поиск в базе данных необходимых энергий Гиббса и проведение дальнейшего расчета равновесного состава с использованием необходимых численных алгоритмов.

Таблицы оттапливаются от химической идентификации чистых веществ; каждому веществу посвящена своя таблица, в которой термодинамические свойства табулированы как функция температуры при стандартном давлении.

Отмечу, что для понимания выбранного стандартного состояния газов, в особенности малостабильных соединений и ионов, требуется знание химической термодинамики, поскольку в данном случае приведенные численные значения относятся к сильно идеализированному состоянию.

В термодинамических таблицах есть колонка со значениями энтропии. Это полезно иметь в виду при любых обсуждениях энтропии — в первую очередь важно понимать, что расчет значений энтропии веществ практически не отличается от расчета энтальпии. Приведу ниже два уравнения для расчета энтальпии и энтропии из данных по теплоемкости и термическому уравнению состояния:

$$\begin{aligned}dH &= C_p dT + (V - T(\partial V/\partial T)_p) dp \\dS &= (C_p/T) dT - (\partial V/\partial T)_p dp\end{aligned}$$

Интегрирование обоих уравнений связано с использованием одним и тех же экспериментальных данных. Разница только в том, что согласно третьему закону термодинамики интеграл от нуля кельвина дает абсолютное значение энтропии; в то время как для энтальпии в этом случае получается разница энтальпий. Таким образом, вычисление энтальпии реакции требует знания дополнительной информации, которая включается в таблицы в виде энтальпии образования вещества.

В компьютерном представлении базы данных хранится только полином энергии Гиббса, поскольку все остальные термодинамические свойства находятся как производные этого полинома. Еще раз подчеркну математическую эквивалентность представления термодинамических свойств вещества в виде функций $U(S, V)$, $H(S, p)$ и $G(T, p)$. В любом случае производные дают все остальные термодинамические свойства; три функции в приведенных переменных называются поэтому характеристическими.

Разница состоит в независимых переменных, поскольку обычно при решении задач в химической термодинамике требуются термодинамические свойства при заданных температуре и давлении. В случае энергии Гиббса вычисления следуют непосредственно, а в случае внутренней энергии и энтальпии вначале требуется решить внутреннюю математическую задачу для нахождения необходимых значений независимых переменных, которые соответствуют заданным температуре и давлению. Таким образом, использование энергии Гиббса на практике связано с выбором удобных переменных для решения практических задач.

Вернусь к теме связи между физикой и математикой. Пример энтальпии и энергии Гиббса хорошо показывает, что невозможно отделить одно от другого. Можно показать, что измерение энтальпии и энергии Гиббса в определенных процессах связаны с количествами теплоты или работы, но даже эти выкладки связаны с математикой. В этом смысле уровень качественных рассуждений мало что дает для действительного понимания происходящего.

В целом это точно также относится к энтропии и внутренней энергии, но случай энтальпии и энергии Гиббса более наглядный. Невозможно найти другой полный ответ на вопросы, что такое энтальпия и энергия Гиббса, кроме ссылки на соответствующие математические определения $H = U + pV$ и $G = U + pV - TS$. Отсюда вытекают все возможные качественные интерпретации, а в то же время любая из качественных интерпретаций не отражает поведение энтальпии и энергии Гиббса во всех возможных ситуациях. Полное понимание термодинамики без знакомства с математическим формализмом невозможно.

С другой стороны, это показывает важность связи теории физики с проводимыми экспериментами. Именно проведение экспериментальных измерений является ключом к пониманию отношений между математическими уравнениями в физике и миром. Эта проблематика на примере температуры рассмотрена в заметке [‘Проблема координации. Температура как физическая величина’](#) — приведенное рассмотрение без труда переносится на все эксперименты по изучению термического уравнения состояния. В случае калориметрии следует провести аналогичное рассмотрение; его наметки можно найти при обсуждении устройства ледяного калориметра в заметке [‘Теплота и калориметрия’](#).

В заключение отмечу, что намеренно я не стал обсуждать связь классической и статистической термодинамики, поскольку переход к этому вопросу требует понимания основ классической термодинамики как независимой теории физики. Только скажу, что крайне сомнительно, чтобы можно было бы найти причины возникаемости энтальпии и энергии Гиббса в более фундаментальных теориях физики — это будет, пожалуй, эквивалентно поиску вывода преобразований Лежандра из фундаментального устройства мира.

Обсуждение

<https://evgeniirudnyi.livejournal.com/388449.html>

Парадокс Гиббса в классической термодинамике

Обсуждение вопроса, почему в парадоксе Гиббса в классической термодинамике не осталось ничего парадоксального. Обоснование и сравнение с обсуждением в статье Оливье Дарриголя и книги С. Д. Хайтуна.

Посмотрел про историю парадокса Гиббса: книгу С. Д. Хайтуна *‘История парадокса Гиббса’* и обзор Оливье Дарриголя *‘Парадокс Гиббса: ранняя история и пути решения’*. Меня удивило, что как в книге Хайтуна, так и в обзоре Дарриголя выражались сомнения в возможности разрешения парадокса Гиббса в рамках классической термодинамики. В конце 19-ого — начала 20-ого века понятие энтропии в химии приживалось с трудом и можно понять вопросы и колебания, возникающие в те времена у ученых в связи с энтропией смешения. С другой стороны, химическая термодинамика является сложившейся наукой и с моей точки зрения ничего парадоксального в парадоксе Гиббса в классической термодинамике не осталось.

Ниже буду отталкиваться от книги Хайтуна, где парадокс сформулирован в виде трех вопросов, которые в целом соответствуют описанию ситуации в труде Гиббса 1876 года:

- ‘Что такое смесь разных идеальных газов в отличие от «смеси» одинаковых?’
- Как обеспечить предельный переход от смешения разных газов к «смешению» одинаковых?’
- Почему величина скачка не зависит от природы смешиваемых газов, от степени их подобия?’

Для понимания сказанного придется выписать ряд уравнений; я ограничусь рассмотрением энергии Гиббса двухкомпонентного раствора А-В. Обычно парадокс рассматривается для энтропии смешения, но поскольку энергия Гиббса G тесно связана с энтропией S ($G = H - TS$, T является абсолютной температурой и H энтальпией), то все сказанное выше без изменения относится к энергии Гиббса. Меняется лишь знак: энтропия смешения положительна, а энергия Гиббса смешения отрицательная.

Отмечу, что статья Дарриголя заканчивается разделом, посвященном связи теории и эксперимента, в котором Дарриголь правильно отмечает, что теория представляет собой символическую запись в математической форме и ее применение требует интерпретации. Будем следовать этой рекомендации. Заранее скажу, что я старался упростить рассмотрение насколько это возможно, тем не менее, введение в тему не удалось свести к двух предложениям; поэтому без определенных усилий не обойтись.

Представим себе две системы, находящиеся в равновесии с окружением с температурой T и давлением p , разделенные перегородкой. При удалении перегородки получается новая система. Начнем рассмотрение этого процесса с

отличия интенсивных переменных от экстенсивных. Так, температура и давление не изменяются, они относятся к интенсивным переменным. В то же время энергия Гиббса зависит от изменения количества вещества, она вместе с энтальпией и энтропией относится к экстенсивным переменным.

В химической термодинамике количество вещества измеряется в числах молей n ; в двухкомпонентной системе задаются числа молей n_1 и n_2 , соответствующие числу молей первого и второго компонента. Все экстенсивные свойства в химической термодинамике относятся к однородным функциям первого порядка, что выражается следующим уравнением

$$G(T, p, k n_1, k n_2) = k G(T, p, n_1, n_2)$$

Увеличение всех чисел молей в k раз приводит к увеличению значения функции в k раз. Другими словами, если взять одну и ту же систему два раза при одинаковых значениях интенсивных переменных, то суммарная энергия Гиббса складывается из энергий Гиббса составляющих систем.

В выражении выше неявно присутствует еще одна интенсивная переменная — состав системы; отношение n_1 к n_2 , оно должно оставаться постоянным. Введем состав в явном виде, для чего заменим n_1 и n_2 на суммарное число молей $n = n_1 + n_2$ и мольные доли: $x_1 = n_1/n$ и $x_2 = n_2/n$. Сумма мольных долей равна единице и таким образом из двух независимых переменных n_1 и n_2 остаются две независимые переменные, в качестве которых будут использованы n и x_2 . Обратите внимание, что мольная доля является интенсивной переменной. Для упрощения уравнений ниже я также буду использовать x_1 вместо $(1 - x_2)$.

При рассмотрении энергии Гиббса смешения удобно записать энергию Гиббса системы через химические потенциалы компонентов. Уравнение ниже является математическим следствием принадлежности энергии Гиббса системы к однородным функциям первого порядка, то есть, уравнение ниже является точным

$$G = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2$$

Ниже я перепису это уравнение с введением в рассмотрение состава системы и суммарного числа молей в явном виде

$$G(T, p, x_2, n) = n [x_1 \mu_1(T, p, x_2) + x_2 \mu_2(T, p, x_2)]$$

Это уравнение показывает зависимость энергии Гиббса от суммарного числа молей бинарной системы, а также в нем отмечается факт, что химический потенциал как производная энергии Гиббса является интенсивной функцией; он не зависит от суммарного числа молей — химический потенциал является функцией только температуры, давления и состава.

Энергия Гиббса смешения по определению вводится как разница между энергией Гиббса получившейся системы и суммой энергий Гиббса исходных подсистем. В случае смешения n_1 молей компонента А и n_2 компонента В из

энергии Гиббса получившегося раствора надо вычесть энергии Гиббса чистых компонентов, которые можно выразить через химические потенциалы чистых компонентов (символ $^{\circ}$ в выражении для химического потенциала)

$$\Delta_{mix}G(T, p, x_2, n) = G(T, p, x_2, n) - n[x_1\mu_1^{\circ}(T, p) + x_2\mu_2^{\circ}(T, p)]$$

Вышесказанное являлось рассмотрением понятий химической термодинамики без введения приближений. Для расчетов по приведенному уравнению необходимо иметь выражение для химического потенциала. При рассмотрении газов существует закон Дальтона: при смешении газов суммарное давление выражается как сумма парциальных давлений. При использовании закона Дальтона и в предположении, что каждый газ подчиняется уравнению состояния идеального газа, Гиббс получил выражение для химического потенциала одного компонента. Ниже оно записано в случае многокомпонентного раствора

$$\mu_i(T, p, x_2, \dots, x_N) = \mu_i^{\circ}(T, p) + RT \ln x_i$$

В этом случае химический потенциал зависит только от мольной доли этого компонента, а влияние других компонентов раствора ограничено изменением мольной доли этого компонента. В химической термодинамике такой раствор получил название идеального и теперь можно перейти к конечному выражению для энергии Гиббса смешения идеального раствора А-В из компонентов А и В

$$\Delta_{mix}^{ideal}G(T, p, x_2, n) = nRT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

При смешении полмоля А и полмоля В получается часто встречаемое выражение для энергии Гиббса смешения $-RT \ln 2$ (энтропия смешения равна $R \ln 2$). Должно быть понятно, что выражение выше нельзя использовать в случае смешения полмоля В и полмоля В, поскольку в этом случае состав не меняется и записанное уравнение неприменимо. То есть, на уровне записанных выше уравнений парадоксов нет, парадокс возникает при переходе от уравнений в лабораторную практику.

Важно отметить, что Гиббс прекрасно понимал происходящее с математической точки зрения. Для понимания трех вопросов Гиббса в формулировке Хайтуна нам надо перенестись обратно на уровень экспериментальных знаний 1876 года. Из уравнений следовало следующее. Когда экспериментатор вынимает перегородку, разделяющие газы А и В, энергия Гиббса смешения и энтропия смешения меняется, при этом ее изменение не зависит от природы газов. В то же время, в аналогичном процессе с точки зрения экспериментатора вынимание перегородки, разделяющей часть В от другой части В приводит к нулевой энергии Гиббса смешения и энтропии смешения. При этом Гиббс вообразил существование непрерывного перехода от чуть-чуть отличающихся газов к одинаковому газу. В этом случае при минимальном изменении в газе наблюдался бы скачок энергии Гиббса смешения от $-RT \ln 2$ к нулю.

Все осложнялось тем, что понятие энтропии находилось в становлении, а

термин смешение вводил подозрение, что энтропия смешения каким-то образом связана с процессами диффузии при смешении. Диффузия отчетливо происходит в случае смешения А и В, но подобные молекулярные процессы происходят в случае смешения В и В. В этом случае важно отметить, что энтропия является функцией состояния и поэтому ее изменение связано исключительно с использованием конечных состояний. Способ достижения этих состояний не влияет на значение энтропии.

Также тогда не существовало экспериментальных методов для измерения энтропии или энергии Гиббса смешения. То есть, в те времена было сложно проверить правильность полученного теоретического значения. С другой стороны, экспериментальное изучение поведения газов и смесей газов с хорошей точностью также находилось на начальной стадии и поэтому уравнению состояния идеального газа и закону Дальтона придавалось значение фундаментальных законов. Все вместе взятое показывает, что обсуждение парадокса Гиббса (термин, введенный Пьером Дюгемом в 1892 году) в те времена было вполне полезным и оправданным делом.

Я же вернусь в настоящее время и рассмотрю вопросы, сформулированные Хайтуном, с точки зрения современных знаний. Начну с того, что изучение поведения реальных газов показало, что уравнение состояния идеального газа и закон Дальтона можно использовать только в пределе, когда общее давление стремится к нулю. В общем случае они не работают и требуется экспериментальное изучение термического уравнения состояния газов и их смесей — реальная энергия Гиббса смешения отличается от таковой в модели идеального раствора. Другими словами, говорить о независимости энергии Гиббса смешения от природы газа в настоящее время нельзя. Можно, конечно, говорить об одинаковом поведении энергии Гиббса смешения всех идеальных растворов, но вряд ли в этом будет большой смысл, поскольку переход от модели идеального раствора к практике показывает ограниченность применения этой модели.

Формализм выше требует идентификации компонентов при изучении растворов. На практике для этого используются химические и физико-химические методы. По ходу времени может оказаться, что рассматриваемый компонент раствора на самом деле сам является раствором компонентов, которые ранее не отличали друг от друга в силу отсутствия соответствующего метода анализа. Хороший пример связан с открытием изотопов — во времена Гиббса о них не знали, а в настоящее время изотопный состав поддается экспериментальному определению.

Вернемся к идеальному раствору А-В, для которого во времена Гиббса было показано, что энергия Гиббса смешения полмоля А и полмоля В равно $-RT\ln 2$. Скажем, что за прошедшее время было установлено, что на самом деле компонент А является смесью изотопов A_1 и A_2 , а компонент В является

смесью изотопов V_1 и V_2 . Как это повлияло на энергию Гиббса смешения? Правильный ответ — никак. Если взять четырехкомпонентный раствор A_1 , A_2 , V_1 , V_2 и рассчитать энергию Гиббса смешения конечного раствора из полмоля раствора изотопов A_1 и A_2 и полмоля раствора изотопов V_1 и V_2 энергия Гиббса смешения останется равной $-RT \ln 2$. Я не буду приводить выкладки, кто хочет может проверить сам. Важно только учесть, что соотношение изотопов не меняется в ходе образования раствора.

Рассмотрение изотопов в явном виде и введение энергии Гиббса смешения изотопов A_1 и A_2 потребуется при разделении изотопов. Это дает ответ на вопрос о разделении смеси разных газов от «смеси» одинаковых. Если состав раствора, образующего один компонент, остается постоянным во всех последующих операциях, можно рассматривать его как один независимый компонент. Введение дополнительных компонентов в этом случае не повлияет на результат, но только усложнит расчеты.

В статье Дарриголя при обсуждении решений парадокса Гиббса в классической термодинамике было сделано такое заявление: ‘нет единого мнения о том, как следует определять энтропию, даже на уровне макроскопической термодинамики’. Имелось в виду, что расчет изменения энтропии согласно второму закону возможен лишь при измерении количества теплоты в обратимом процессе ($dS = dQ/T$). В то же время процесс смешения является необратимым процессом и таким образом непосредственное измерение энтропии смешения невозможно.

В данном случае важно не забывать, что энтропия является функцией состояния. Поэтому для ее экспериментального определения вовсе не обязательно использовать выражение энтропии во втором законе. Современная практика изучения энтропии смешения следующая. В калориметрии изучается энтальпия смешения (для идеального раствора энтальпия смешения равна нулю), а далее тем или иным способом проводятся измерения химических потенциалов компонентов. Этих данных достаточно для определения энтропия смешения изучаемого раствора. В этом смысле Дарриголь неправ — в химической термодинамике нет расхождений по поводу того, как следует определять энтропию.

Еще одно замечание общего характера, поскольку некоторые горячие головы заявляют об субъективности энтропии и в том числе энтропии смешения. Согласно критерию устойчивости раствора энергия Гиббса смешения и энтропия смешения должна быть выпуклой. В противном случае раствор является неустойчивым и он распадается на два сосуществующих раствора с разными составами. Этот эффект носит название расслаивание и он наблюдается во многих растворах — далеко не все компоненты полностью растворяются в других компонентах. Эффект расслаивания также наблюдается в газовых смесях при больших давлениях.

Теперь рассмотрим вопрос предельного перехода. Еще раз, во времена Гиббса можно было над этим задуматься. В настоящее время согласно последним данным разведки непрерывный переход от одного индивидуального вещества к другому отсутствует, а протекание химических реакций в процессе смешения компонентов исключено по определению. Это обстоятельство дает один возможный современный ответ на вопрос Гиббса о предельном переходе. Другой вариант связан, например, с рассмотрением смешения полмоля В и полмоля раствора А-В. Изменение состава раствора А-В позволяет перейти от смешения А и В (мольная доля В в А-В равна нулю) к смешению В и В (мольная доля В в А-В равна единице) непрерывным путем изменения мольной доли В в растворе А-В от нуля до единицы.

В книге Хайтуна рассказана душераздирающая история о французском ученом Шамбадале, который пошел последним путем, но допустил ошибку в расчетах и него остался скачок в энтропии смешения. В отчаянии Шамбадаль представил доказательство, что энтропия смешения идеального раствора всегда равна нулю. Конечно, ошибку Шамбадала быстро обнаружили, но самое парадоксальное, что Хайтун в любом случае посчитал, что парадокс Гиббса неразрешим в классической термодинамике.

Ниже мое рассмотрение, правда без вывода, для энергии Гиббса смешения полмоля В и полмоля раствора А-В. Формально ставится задача найти разность между энергией Гиббса получившегося раствора справа и исходных компонентов слева

$$G_B(T, p, n_B) + G_{AB}(T, p, x, n_{AB}) \Rightarrow G_{AB}(T, p, x_2, n)$$

n_B — это число молей исходного В, n_{AB} — число молей исходного раствора А-В, в котором под x понимается мольная доля В. С правой стороны $n = n_B + n_{AB}$ означает получившееся число молей конечного раствора, а x_2 — мольную долю В в конечном растворе; она отличается от x в силу добавления В. Учет материального баланса дает следующие выражения для мольных долей А и В в конечном растворе; заключительное выражение справа дано при $n_B = 0.5$ моля и $n_{AB} = 0.5$ моля

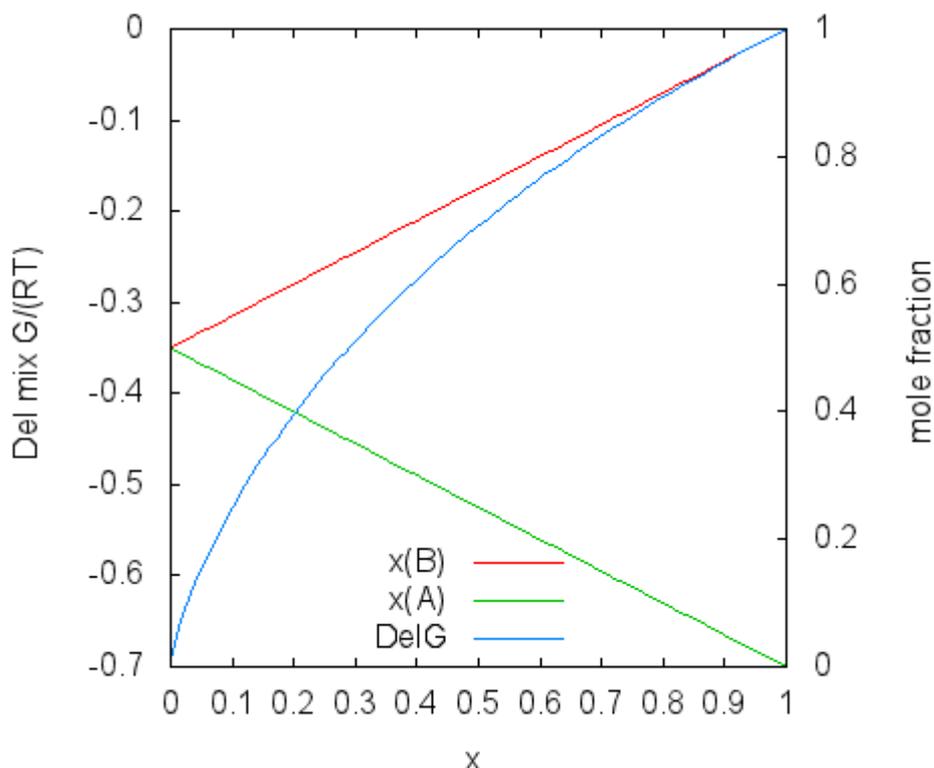
$$x_1 = \frac{(1-x)n_{AB}}{n} = 0.5(1-x)$$

$$x_2 = \frac{(1+x)n_{AB}}{n} = 0.5(1+x)$$

Таким образом, при $x = 0$ (чистый А в исходном растворе А-В) получается смешение А с В, а при $x = 1$ (чистый В в исходном растворе А-В) получается смешение В с В. Значения между ними обеспечивают непрерывный переход от одному к другому. Выкладки приводят в следующем выражении энергии Гиббса смешения как функции от x (для удобства RT перенесено в левую часть)

$$\Delta_{mix}^{ideal} G/(RT) = 0.5(1+x) \ln[0.5(1+x)] + 0.5(1-x) \ln 0.5 - 0.5x \ln x$$

График ниже отображает эту функцию. Ось Y слева показывает значение функции, а ось Y справа мольные доли x_1 и x_2 в получившемся растворе. По оси X отложена мольная доля x в исходном растворе А-В.



Функция при $x = 0$ равна $-\ln 2$ (требуемому значению при смешении чистых А и В), а при $x = 1$ равна нулю, как и следовало ожидать при смешении В с В. Промежуточные значения обеспечивают плавный переход от одного к другому.

Информация

Хайтун Сергей Давыдович, *История парадокса Гиббса*. Изд. 3-е, 2010.

Darrigol, Olivier. *The Gibbs paradox: Early history and solutions*. Entropy 20, no. 6 (2018): 443.

Код для Gnuplot для построения графика:

```
set terminal png enhanced size 500,400
set output 'fig1.png'
set xlabel 'x'
set ylabel 'Del mix G/(RT)'
set y2label 'mole fraction'
set y2tics
set ytics nomirror
set key center bottom
plot [x=1e-5:1] 0.5*(1+x) axis x1y2 title 'x(B)', 0.5*(1-x) axis x1y2 title 'x(A)',
0.5*(1+x)*log(0.5*(1+x))+0.5*(1-x)*log(0.5)-0.5*x*log(x) title 'DelG'
reset
```

Обсуждение

<https://evgeniirudnyi.livejournal.com/360172.html>

Обратимый процесс теплообмена между двумя брусками с разными температурами

Рассмотрен процесс теплообмена между двумя брусками с разными температурами. Обсуждается предложенная математиком Зоричем процедура обратимого теплообмена. Показано, что идея Зорича работает.

В термодинамике большую роль играет отличие между обратимыми и необратимыми процессами. Оно появляется при рассмотрении цикла Карно из утверждения, что только использование обратимых процессов позволяет достичь максимального коэффициента полезного действия (к. п. д.) в цикле Карно. Протекание необратимых процессов в тепловом двигателе приводит к тому, что теоретический максимальный к. п. д. в реальности не достигается.

Цикл Карно включает в себя обратимый изотермический процесс превращения теплоты в работу. Его возможность обеспечивается тем, что предполагается бесконечно малая разность температур между источником теплоты и рабочим телом. Я всегда был убежден, что это единственная возможность обратимого процесса с участием теплоты. Можно было дополнительно представить теплообмен между двумя резервуарами энергии, разница температур которых была бы бесконечно малой, но в этом не видно большого смысла.

Как оказалось, я ошибался и с известными ухищрениями можно вполне представить себе процесс обратимого теплообмена между двумя телами с разными температурами. Это является следствием задачи 1 из книги В. А. Зорича *‘Математические аспекты классической термодинамики’*; ниже идет ее рассмотрение.

Рассмотрим два бруска одинаковой длины и сечения, изготовленных из материала, теплоемкость которого не зависит от температуры. Первый брусок находится при температуре 100°C , а второй при 0°C . При соприкосновении брусков теплота переходит от более горячего к более холодному и в конце концов температура обоих брусков будет 50°C . Ниже расчет изменения энтропии в этом процессе — для простоты теплоемкость каждого бруска принята равной единице:

$$\log((50+273.15)/(100+273.15)) + \log((50+273.15)/273.15) = 0.024$$

Энтропия в процессе теплообмена между брусками, как и следовало ожидать, увеличивается; процесс является необратимым. Из полученного состояния невозможно вернуть бруски в исходное состояние без использования энергии извне. Ниже этот случай будет называться стандартным теплообменом.

Хитрый Зорич однако предложил следующее. Представим себе, что каждый из брусков разделен пополам адиабатической перегородкой. Теперь будем проводить теплообмен путем продвижения одного из брусков вдоль другого. Ниже эта идея показана схематически вместе с получающимися температурами в ходе перемещения бруска.

Исходная позиция — бруски не касаются друг друга:

100°C	100°C		
		0°C	0°C

Теперь перемещаем брусок на половину длины:

100°C	50°C		
	50°C	0°C	

В силу адиабатических перегородок теплообмен идет только среди соприкасающихся частей брусков. Делаем следующий шаг:

75°C	25°C
75°C	25°C

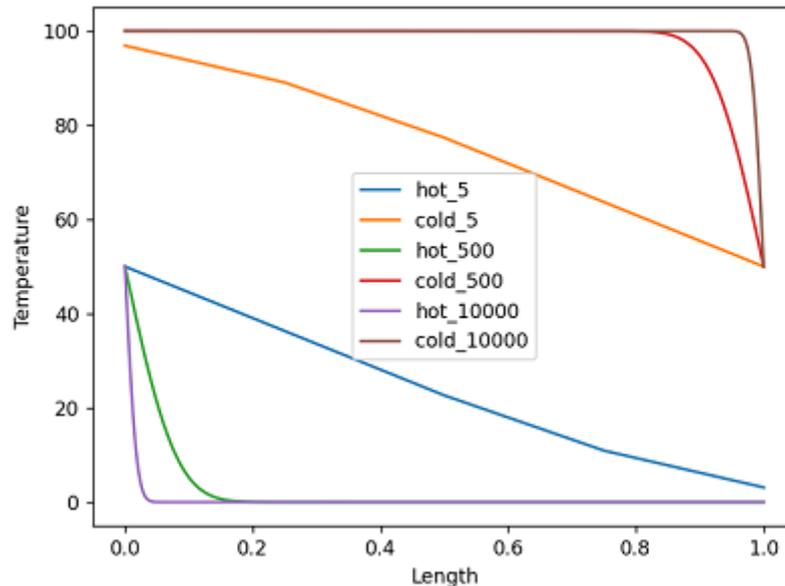
Теперь сделаем последний шаг, ведь брусок можно еще раз передвинуть:

	50°C	25°C
75°C	50°C	

Обратите внимание, что достижение термического равновесия по частям привело к тому, что средняя температура нижнего бруска стала больше средней температуры верхнего бруска. Второй закон термодинамики не нарушен, теплота все время переходила от более горячего к более холодному телу, но при этом удалось передать от горячего тела к холодному больше энергии, чем без перегородки. Расчет изменения энтропии в этом случае показывает, что энтропия возросла в таком процессе на меньшую величину по сравнению со стандартным теплообменом: 0.021.

Важно обратить внимание, что передвижение бруска не требует дополнительной энергии, так как считается, что передвижение идет без трения и оно происходит на одной высоте; не требуется совершать работу против силы тяжести. В классической термодинамике подобные передвижения тела не редкость при обсуждении тех или иных проблем.

Следующий шаг, который предлагает Зорич — это увеличение числа разбиений и исследование предела, когда число разбиений стремится к бесконечности. Выводы в аналитическом виде не являются моим коньком, поэтому я просто написал небольшую программку — [reversible_heat_exchange.py](#) — которая рассчитывает конечную температуры в обоих стержнях при заданном числе разбиений. Ниже я приведу только один график (программка делает больше графиков и выводит больше информации).



На графике показано температурное распределение в двух брусках после завершения процесса передвижения для трех разных разбиений брусков, на 5, 500 и 10000 частей. Температуры кусочков соединены прямыми линиями, что создает несколько неправильное представление в особенности в случае разбиения на 5 частей, там должны быть пять горизонтальных линий. Но мне было лень возиться, тем более что для больших чисел разбиений это не играет практически никакой роли.

Конечные температурные распределения бруска с исходной температурой 100°C (hot) находятся внизу графика — в ходе такого процесса брусок охлаждается; при увеличении числа разбиений до 0°C. В то же время брусок с исходной температурой 0°C (cold) нагревается при увеличении числа разбиений до 100°C. Температура самой левой точки бруска с исходной температурой 100°C и самой правой точки бруска с исходной температурой 0°C остается равной 50°C. Однако области, прилежащие к этим точкам, при увеличении числа разбиений сужаются и при стремлении к бесконечности превратятся в дельта функции.

Программка делает расчет изменения энтропии как функции числа разбиений. Оно уменьшается и при устремлении числа разбиений к бесконечности стремится к нулю. Предложенный Зоричем процесс будет обратимым процессом передачи теплоты от одного бруска (100°C) к другому (0°C) при бесконечном числе разбиений! Если бы я не увидел это своими глазами, то никогда бы не поверил, что такое возможно. Суть происходящего связана с тем, что в качестве бесконечно малого рассматривается не разница температур, как в изотермическом процессе обратимого цикла Карно, а количество нагреваемого вещества. Очень красиво, снимаю шляпу перед мудростью математиков.

Возникает вопрос, как можно было бы осуществить нечто подобное. Ответ связан с использованием анизотропных материалов. Бесконечное число

разбиений соответствует материалу с анизотропной теплопроводностью, когда теплопроводность по направлению между брусками бесконечно больше теплопроводности в двух других направлениях. Конечно, это идеализация, но обратимый цикл Карно сам по себе также является идеализацией.

Итак, представим себе два бруска с такой анизотропной теплопроводностью. Исходная температура одного бруска 100°C , а другого 0°C . Теперь бесконечно медленно проводим один брусок мимо другого. Бац, бруски поменялись температурами. Можно теперь двигать бруски в обратном направлении и опять произойдет обмен температурами. При этом второй закон нисколько не нарушается, теплота все время переходит от более горячего к более холодному телу. Таким образом, обратимый процесс теплообмена между двумя телами с разными температурами вполне возможен. Я в восхищении.

Информация

Владимир Антонович Зорич, *Математические аспекты классической термодинамики*, 2019.

Обсуждение

<https://evgeniirudnyi.livejournal.com/352706.html>

30.03.24 Число и тепло

Эпиграф из книги:

‘Что мы знаем о числе?
Ничего, но знают все.
Что мы знаем о тепле?
То же, что и о числе.’

<https://evgeniirudnyi.livejournal.com/357939.html>

Низкоэнтропийная энергия Солнца и жизнь

В научно-популярных книгах физиков говорится о низкоэнтропийной энергии Солнца - Кэрролл, Грин и Пенроуз. Разобрана модельная задача - термодинамика излучения, которая дает другой взгляд на происходящее.

В обсуждении услышал про связь живого и низкоэнтропийных фотонов Солнца и вспомнил, что уже несколько раз видел подобные утверждения в научно-популярных книгах физиков. Нашел соответствующие высказывания в книгах Шона Кэрролла, Брайана Грина и Роджера Пенроуза и решил в этом разобраться. Шон Кэрролл в связи с этим ссылался на статью Чарльза Лайнвивера, поэтому полистал эту статью. Мне хотелось начать с простой модельной задачи и к счастью удалось обнаружить таковую в статье Вольфа Вайса; в этой статье есть термодинамика излучения. Результаты модельной задачи показывают, что физики порой под воздействием метафоры 'энтропия как беспорядок' несколько смешивают действительное и воображаемое.

Ниже вначале приведу цитаты из книг Кэрролла, Грина и Пенроуза про низкоэнтропийное излучение Солнца и его связь с жизнью. Далее рассмотрю уравнение баланса производства энтропии из статьи Лайнвивера, поскольку приведенные цитаты по всей видимости подразумевают именно это уравнение. После этого разберу упрощенный модельный пример на основе статьи Вайса, который наглядно показывает неправильность уравнения баланса энтропии в статье Лайнвивера и позволяет оценить сказанное физиками со стороны термодинамики излучения.

Начну с Шона Кэрролла:

‘как узнать, что увеличения энтропии во внешнем мире достаточно, чтобы отчитаться за низкую энтропию живых существ? ... От Солнца мы получаем энергию в низкоэнтропийной, полезной форме, а энтропия энергии, которую мы излучаем обратно в космическое пространство, намного больше. Температура Солнца примерно в 20 раз выше средней температуры Земли. Что касается излучения, то температура — это всего лишь средняя энергия фотонов, из которых оно состоит, поэтому Земле приходится излучать 20 низкоэнергетичных фотонов (с большой длиной волны — инфракрасных) на каждый полученный высокоэнергетичный фотон (с малой длиной волны — в видимом диапазоне). Простые математические расчеты демонстрируют, что «в 20 раз больше фотонов» — это то же самое, что «энтропия в 20 раз больше». Земля излучает тот же объем энергии, что приходит к ней от Солнца, но энтропия этой энергии в 20 раз больше. ... Самое сложное здесь — разобраться, что в действительности имеется в виду под «низкоэнтропийностью» жизненных форм здесь, на Земле.’

Аналогичные рассуждения есть в книге Брайана Грина:

‘Таким образом, полезность солнечной энергии заключается не только в большом ее количестве, поступающем от Солнца, но и в высоком качестве, поскольку эта энергия несет в себе намного меньше энтропии, чем теплота, которую Земля излучает обратно в пространство. Как отмечалось в этой главе, на каждый фотон, который Земля получает от Солнца, приходится несколько десятков тех, которые она испускает в пространство.’

‘Помимо выбранных Шрёдингером слов, есть еще одна, менее яркая причина для беспокойства — происхождение высококачественной низкоэнтропийной пищи. Проследив пищевую цепочку от животных вниз, мы видим растения, которые питаются непосредственно солнечным светом. Их энергетический цикл представляет собой еще один пример энтропийного тустепа. Влетающие солнечные фотоны, поглощаемые растительными клетками, загоняют электроны на более высокие энергетические уровни; затем клеточная «машинерия» использует эту энергию (через серию ОВР, которые аккуратно проводят электроны вниз по ступенькам лестницы амфитеатра) для питания различных клеточных функций. Таким образом, фотоны с Солнца и есть та самая низкоэнтропийная, качественная пища, которую растения поглощают, используют для жизненных процессов, а затем выпускают в высокоэнтропийной вырожденной форме в виде отходов (за каждый фотон, полученный от Солнца, Земля посылает обратно в пространство менее упорядоченный набор из пары десятков энергетически истощенных и широко разбросанных инфракрасных фотонов).’

Теперь слово Роджеру Пенроузу:

‘Такие эффекты прослеживаются даже на уровне повседневного опыта. Возможен вопрос: а какова роль Второго закона в поддержании жизни на Земле? Часто можно услышать, что мы живем на этой планете благодаря энергии, получаемой от Солнца. Но это не вполне верное утверждение, если рассматривать Землю в целом, так как практически вся энергия, получаемая Землей днем, вскоре вновь улетучивается в космос, в темное ночное небо. ... В противном случае Земля попросту раскалялась бы все сильнее и за несколько дней стала бы необитаемой! Однако фотоны, получаемые непосредственно от Солнца, обладают относительно высокой частотой (они сосредоточены в желтой части спектра), а Земля отдает в космос гораздо более низкочастотные фотоны, относящиеся к инфракрасному спектру. По формуле Планка каждый из поступающих от Солнца фотонов в отдельности обладает гораздо более высокой энергией, чем фотоны, излучаемые в космос, поэтому для достижения баланса с Земли должно уходить гораздо больше фотонов, чем приходит. Если поступает меньше фотонов, то у входящей энергии будет меньше

степеней свободы, а у исходящей — больше, и, следовательно, по формуле Больцмана входящие фотоны будут обладать гораздо меньшей энтропией, чем исходящие. Мы пользуемся низкоэнтропийной энергией, заключенной в растениях, чтобы понижать собственную энтропию: едим растения либо травоядных животных. Так жизнь на Земле сохраняется и процветает. (По-видимому, эти мысли впервые четко сформулировал Эрвин Шрёдингер в 1967 году, написавший свою революционную книгу «Что такое жизнь?».)

Сразу же отмечу правильность утверждений выше, связанных с более высокой энтропией исходящего излучения с Земли по сравнению с энтропией входящего излучения. Сомнение вызывает лишь непосредственная связь этого факта с жизнью на Земле. Высказывания выше опираются на книгу Шрёдингера, где высокоэнтропийное состояние отождествляется с хаосом и беспорядком и поэтому предполагается, что живому требуется выводить энтропию для поддержания низкоэнтропийного состояния. Более того сказанное выше можно интерпретировать в духе баланса между производства энтропии на Земле и отводом энтропии посредством излучения. Другими словами, подразумевается, что жизнь на Земле возможна, поскольку исходящее излучение отводит столько много энтропии.

Шон Кэрролл ссылается на статью Лайнвивера, где утверждение о балансе производства энтропии выражено математически в явной форме (уравнение 2 и 3), что дает основание предположить, что Кэрролл так и думает — производство энтропии на Земле равно суммарному потоку энтропии, уносимому излучением в космос. Я не нашел ссылок в книгах Грина и Пенроуза, поэтому в данном случае сказать что-либо определенное невозможно. Было бы интересно узнать их мысли по поводу баланса производства энтропии.

Для лучшего понимания термодинамики излучения рассмотрим упрощенную модельную задачу на основе первого примера из статьи Вайса. Рассмотрим температуру плоской пластины меди, которая находится на орбите Земли и расположена перпендикулярно потоку солнечной энергии. В отличие от задачи в статье будем считать пластину черным телом, а также настолько тонкой, что можно пренебречь градиентом температуры. Таким образом, температура пластины будет считаться одинаковой с обеих сторон, что в свою очередь означает, что производство энтропии в пластине равно нулю.

Закон Стефана-Больцмана определяет поток энергии (q), уходящий от тела с заданной температурой (T) путем излучения:

$$q = F \sigma T^4$$

σ — это постоянная Стефана-Больцмана, а F является угловым коэффициентом, который будет играть в дальнейшем важную роль. Для пластины меди угловой коэффициент равен единице — излучение уходит во всех возможных направлениях. Для Солнца в случае пластины, расположенной перпендикулярно

солнечному излучению, угловой коэффициент выражается уравнением ниже:

$$F_{\odot} = \frac{R_{\odot}^2}{r^2} = \frac{(6.96 \cdot 10^8)^2}{(1.496 \cdot 10^{11})^2} = 2.164 \cdot 10^{-5}$$

Тело находится на орбите Земли (r — среднее расстояние до Солнца), а поток энергии исходит с поверхности Солнца с радиусом R_{\odot} . Угловой коэффициент в уравнении выше принимает во внимание, что телесный угол, соответствующий единице площади, уменьшается по мере удаления от Солнца. Коэффициент в данном случае равен отношению площади сферы с радиусом Солнца к площади сферы на расстоянии r от Солнца.

Температура пластины меди находится из баланса потоков поступающей и уходящей энергии, в данном случае следует только не забыть, что пластина получает энергию Солнца с одной стороны, а излучает энергию в космос с двух сторон (постоянная Стефана-Больцмана в данном случае входит с обеих сторон уравнения и поэтому сокращена):

$$q_{\odot} = 2q_1 \Rightarrow 2.164 \cdot 10^{-5} \cdot 5776^4 = 2T_1^4 \Rightarrow T_1 = 331 \text{ K} = 58^{\circ} \text{ C}$$

Результат показывает, что черное тело без атмосферы на орбите Земли имеет температуру, близкую к температуре Земли. В данном случае основную роль играет именно угловой коэффициент, который необходимо учитывать при расчете поступающей энергии Солнца. В этом смысле живые организмы, конечно, несколько влияют на температуру Земли (тела не являются черными, часть энергии Солнца используется при фотосинтезе и т.д), но это влияние не следует преувеличивать.

Перейдем теперь к расчету потока энтропии входящего и исходящего излучений. Согласно термодинамике излучения поток энтропии задается уравнением ниже:

$$s = \frac{4}{3} F \sigma T^3$$

Видно, что поток энтропии пропорционален третьей степени температуры. То есть, чем выше температура тела, тем выше поток энтропии; поэтому, строго говоря, говорить о низкоэнтропийном потоке с Солнца не есть хорошо. Ниже идет расчет для входящего и выходящего потоков энтропии:

$$s_{\odot} = \frac{4}{3} \cdot 2.164 \cdot 10^{-5} \cdot 5.67 \cdot 10^{-8} \cdot 5776^3 = 0.31 \frac{\text{W}}{\text{K} \cdot \text{m}^2}$$

$$s_1 = 2 \cdot \frac{4}{3} \cdot 5.67 \cdot 10^{-8} \cdot 331^3 = 5.48 \frac{\text{W}}{\text{K} \cdot \text{m}^2}$$

Исходящий поток энтропии действительно получается намного большим, чем входящий поток энтропии, однако это происходит в силу маленького углового коэффициента Солнца.

Рассмотренная задача однозначно показывает, что потоки энтропии входящего и

исходящего излучений нельзя автоматически включать в баланс производства энтропии — интуиция, использованная в статье Лайнвивера при написании уравнений 2 и 3, является глубоко ошибочной. Производство энтропии в медной пластине равно нулю, но при этом суммарная энтропия (исходящий поток минус входящий поток) много больше нуля.

С точки зрения второго закона термодинамики так и должно быть, поскольку потоки солнечного излучения в стационарном состоянии переносят теплоту от тела с более высокой температурой к телу с более низкой температурой. При этом увеличение энтропии всей системы не связано с увеличением порядка или беспорядка в медной пластине.

В то же время утверждение физиков про число приходящих и уходящих фотонов правильное. Число фотонов пропорционально энтропии излучения, поэтому отношение двух энтропий выше показывает отношения числа фотонов; для пластины меди это отношение равно 17.7 — на один входящий фотон Солнца пластина меди испускает 17.7 фотонов. Однако это число опять же никак не связано с порядком или беспорядком, связанным с рассматриваемой в задаче пластиной меди. Увеличение числа фотонов скорее следует связать с тем, что поток излучения от Солнца соответствует маленькому телесному углу и в то же время исходящее излучение идет во все стороны.

Вернемся к живому. Термодинамика биологических процессов достаточно хорошо разработана. Фотосинтез превращает энергию электромагнитного излучения в энергию химических связей (можно сказать в свободную энергию); далее эта свободная энергия расходуется в ходе метаболизма, при этом выделяется теплота, которое отводится от организма в окружающую среду и которая далее входит в баланс энергии (закон Стефана-Больцмана и все такое).

В книге Шрёдингера с точки зрения термодинамики нет никаких других идей, но поскольку он мыслил в духе метафоры энтропии как беспорядка, то он вместо потока теплоты, уходящего от организма, ввел отрицательную энтропию, которой питается организм. Во втором издании книги в ответ на критику коллег он сказал, что более правильно было бы говорить о свободной энергии, но было поздно. Метафора ‘отрицательной энтропии’ уже глубоко запала в души биологов, гуманитариев и даже некоторых физиков. Отвод теплоты был оставлен для разговоров простолюдинов, настоящие интеллектуалы в этом случае стали использовать только ‘производство энтропии’, ‘отвод энтропии’, а также ‘отрицательную энтропию’.

Важно отметить, что в неравновесной термодинамике производство энтропии вводится после решения задачи в рамках обычных законов физики. Поэтому вполне можно сказать, что производство энтропии не влияет на решение задачи. В неравновесной термодинамике, конечно, были королевские планы. Обычная термодинамика используется для расчета равновесных состояний и в неравновесной было желание как минимум распространить подобные расчеты

на нахождение стационарного состояния, поскольку ожидалось, что это облегчит нахождение решение. Насколько я знаю, эти ожидания не оправдались, по крайней мере я не встречал использования производства энтропии в инженерных расчетах.

Информация

Шон Кэрролл, *Вечность. В поисках окончательной теории времени*, СПб.: Питер, 2016.

[Шон Кэрролл об энтропии и обратимых законах физики](#)

Брайан Грин, *До конца времен: Сознание, материя и поиск смысла в меняющейся Вселенной*, 2021.

[Абсолютные предпосылки Брайана Грина](#)

Роджер Пенроуз, *Мода, вера, фантазия и новая физика Вселенной*. СПб.: Питер, 2020.

[Роджер Пенроуз: Мода, вера, фантазия и новая физика Вселенной](#)

Lineweaver, Charles H., and Chas A. Egan. *Life, gravity and the second law of thermodynamics*. *Physics of Life Reviews* 5, no. 4 (2008): 225-242.

W. Weiss, *The balance of entropy on earth*. *Thermodynamics and Continuum Mechanics* 8, (1996), 37-51.

Обсуждение

<https://evgeniirudnyi.livejournal.com/346644.html>