

Чотири закони, що рухають Всесвіт
Пітер Еткінз

Закони термодинаміки надають руху всьому, що відбувається у Всесвіті. Від раптового розширення хмари газу до охолодження гарячого металу, від розгортання листка до перебігу самого життя – усе рухається або гальмується цими законами.

Ця коротка, але дотепна книжка знайомить читачів з одним із наріжних каменів сучасної науки – чотирма законами термодинаміки, що встановлюють фундаментальні поняття, як-от температура й тепло, виявляють стрілу часу й навіть саму природу енергії. Автор, Пітер Еткінз, один з найбільших авторитетів у галузі термодинаміки, простою мовою й майже не застосовуючи математики, пояснює суть цих законів і те, як вони функціонують.

Пітер Еткінз

Чотири закони, що рухають всесвіт

Peter Atkins 2007

© М. Мунтянова, пер. з англ., 2020

© Видавництво «Фабула», 2020

© Видавництво «Ранок», 2020

* * *

Передмова

Серед сотень тих законів, які описують Всесвіт, причаїлася могутня горстка. Це закони термодинаміки, що підсумовують властивості енергії та її перетворення з однієї форми

в іншу. Я вагався, чи варто згадувати слово «термодинаміка» в назві цього невеличкого вступу до такого безмежно важливого й захопливого аспекту природи. Сподіваюся, що, вилучивши з назви цей термін, я заохочу вас дочитати принаймні до цього моменту, адже слово «термодинаміка» не натякає на легке читво. Тож не вдаватиму, ніби мою працю можна потрактувати як розважальну літературу. Однак, коли дочитаєте цю тоненьку книжечку до кінця, ваш мозок буде загартованіший і вправніший, а ви самі глибше розумітимете роль енергії у світі. Коротко кажучи, ви знатимете, що са?ме рухає Всесвіт.

Вам може здаватися, ніби термодинаміка стосується лише парових двигунів, однак насправді вона стосується майже всього, що нас оточує. Безперечно, перші концепції цієї науки з'явилися в XIX столітті, коли пара була як ніколи актуальною, проте в міру формування чітких законів термодинаміки науковці почали детальніше вивчати їхні наслідки. Тоді стало зрозуміло, що цей предмет може охопити надзвичайно широкий спектр явищ – починаючи з ККД теплових двигунів, теплових pomp і холодильників та закінчуючи хімією і навіть біологічними процесами. На дальших сторінках ми з вами помандруємо цим широким спектром.

Могутня горстка складається з чотирьох законів, нумерація яких досить незручно починається з нуля і закінчується на цифрі «три». Перші два закони («нульовий» і «перший») познайомлять нас із двома звичними, але все ж загадовими властивостями – температурою та енергією. Третій із четвірки («другий закон») описує ентропію, що її багато хто вважає невловимою властивістю. А втім, я сподіваюся наочно показати, що вона легша для розуміння, ніж начебто звичніші властивості температури й енергії. Другий закон – це один із найвеличніших законів усієї науки, адже він пояснює, чому щось узагалі відбувається: від охолодження гарячої речовини до висловлення думки. Четвертий із законів («третій закон») грає переважно технічну роль. Він доповнює і завершує структуру предмета, а також уможливорює або унеможливорює його застосування. Хоча третій закон і встановлює бар'єр, який заважає нам досягти абсолютного температурного нуля (тобто зробити що-небудь абсолютно холодним), та ми побачимо, що нижче від нуля все ж існує химерний і досяжний дзеркальний світ.

Як наука термодинаміка виросла зі спостережень за об'ємною матерією (інколи у формі таких громіздких об'єктів, як парові двигуни) і сформувалася ще до того, як більшість науковців переконалася, що атоми – це щось більше, ніж просто засоби обліку. Однак предмет цієї дисципліни незмірно розширюється, якщо здобуті на основі спостережень формулювання термодинаміки тлумачити в контексті атомів і молекул. Зважаючи на цей нюанс, ми спершу обговоримо спостережні аспекти кожного закону, і лише потім зануримось у глибинні аспекти об'ємної матерії й розкриємо ті тлумачення, які впливають з інтерпретації законів з погляду концепцій, притаманних світу атомів.

І насамкінець, перед тим як ви вигострите розум і візьметесь за пізнання принципів функціонування Всесвіту, я мушу подякувати серові Джону Ровлінсону за детальне вивчення і коментування двох робочих версій рукопису – його академічні поради були надзвичайно

корисні. А втім, якщо якісь помилки й залишилися, то вони, без сумніву, стосуватимуться тільки тих моментів, де я не погодився з ним.

1. Нульовий закон

Поняття температури

Нульовий закон – це свого роду запізніла думка. Хоча давно було відомо, що такий закон істотно важливий для логічної структури термодинаміки, але до початку XX століття він не мав ані сталого номера, ані назви. На той час перший і другий закони вже так укорінилися, що годі було й думати про те, щоб перенумерувати їх наново. Далі стане очевидно, що кожен закон забезпечує експериментальну основу для запровадження певної термодинамічної властивості. Нульовий закон визначає зміст, мабуть, найвідомішої, але насправді найзагадковішої із цих властивостей – температури.

Термодинаміка, як і більшість наукових дисциплін, бере (дехто сказав би «викрадає») терміни з повсякденним значенням і поліпшує їх так, щоб вони набули точного й однозначного змісту. Ми спостерігатимемо за цим процесом протягом усього цього вступу до термодинаміки. Усе починається, щойно ми ступаємо на поріг цієї наукової дисципліни. Ту частину Всесвіту, яка перебуває в центрі уваги термодинаміки, називають системою. Системою може бути шматок заліза, склянка води, двигун, тіло людини. Це може бути навіть окремо взята частина будь-якого із цих об'єктів. Решту Всесвіту називають довкіллям. Довкілля – це те місце, звідки ми спостерігаємо за системою і визначаємо її властивості. Досить часто фактичне довкілля складається з водяного купелю, підтримуваного за постійної температури, але це значно контрольованіше наближення до справжнього довкілля, решти світу. Система разом зі своїм довкіллям утворює Всесвіт. Тоді як більшість людей вважає Всесвітом буквально все навколо, для ощадливих термодинамістів (науковців у галузі термодинаміки) Всесвіт може складатися зі склянки води (системи), зануреної у водяний купіль (довкілля).

Система визначається її межами. Систему вважають відкритою, якщо до неї можна додати або ж вилучити з неї матерію. Приклад такої системи – відро або відкрита пляшка, бо ми можемо досить легко додати туди певну речовину. Якщо ж система має непроникні для матерії межі, то її вважають закритою. Герметична пляшка – це замкнута система. А якщо межі системи непроникні для всього – у тому сенсі, що система залишається незмінною

попри те, що відбувається в довкіллі, – то її вважають ізольованою. Приблизним прикладом ізольованої системи може бути термос із гарячою кавою.

Властивості системи залежать від домінуючих умов. Наприклад, тиск газу залежить від того об'єму, який він займає. Ми можемо спостерігати ефект зміни цього об'єму, якщо система має гнучкі стінки. Під «гнучкими стінками» найкраще мати на увазі те, що межі системи жорсткі з усіх боків, крім перемички або поршня, який може переміщатися всередину й назовні. Як приклад можна навести велосипедну помпу, чиє сопло ви затуляєте пальцем.

Властивості ділять на два класи. Екстенсивна властивість залежить від кількості речовини в системі, її обсягу. Маса й об'єм системи – це екстенсивні властивості. Наприклад, 2 кг заліза займають удвічі більше об'єму, ніж 1 кг заліза. Інтенсивна властивість не залежить від кількості матерії, що міститься в системі. Приклади таких властивостей – температура (будь-яка) і густина. Температура ретельно перемішаної гарячої води в посудині не залежить від її розмірів. Густина заліза становить 8,9 г/см

незалежно від ваги наявного шматка (чи то 1 кг, чи то 2 кг). Під час ознайомлення з різними аспектами термодинаміки ми стикнемося з багатьма прикладами властивостей обох видів, тому важливо пам'ятати їхні відмінності.

* * *

Утім, досить із нас цих нудних і припорошених означень. Тепер ми використовуватимемо поршень (рухома перемичка в межах системи), щоб трохи детальніше познайомитися з одним важливим поняттям, яке пізніше стане основою для кращого розуміння загадки температури й самого нульового закону.

Припустімо, ми маємо дві закриті системи. Кожна з них оснащена поршнем з одного боку й закріплена так, щоб перетворитися на жорсткий контейнер (рис. 1).

Рис. 1. Якщо гази в цих двох контейнерах перебувають під різним тиском, то після виймання стримуєвальних штифтів поршні рухатимуться в той чи інший бік, поки тиск в обох системах не вирівняється. Тоді обидві системи опиняться в механічній рівновазі. Якщо тиск в обох системах від самого початку однаковий, то після виймання штифтів ми не спостерігатимемо руху поршнів, адже дві системи вже перебувають у стані механічної

рівноваги.

Два поршні з'єднані між собою жорстким стрижнем таким способом, що коли один рухається назовні, то інший рухається всередину. Тепер виймімо з поршнів стримувальні штифти. Якщо поршень ліворуч зрушить поршень праворуч і змусить його рухатися всередину системи, то можна виснувати, що тиск ліворуч був вищий, ніж праворуч, хоча ми навіть не вимірювали тиск у системах. Якби в цьому своєрідному змаганні переміг поршень праворуч, ми могли б виснувати, що тиск у ньому був вищий, ніж ліворуч. Якби після виймання штифта нічого не сталося, то ми б виснували, що тиск у двох системах був однаковий, попри його фактичне значення. Умову, що виникає внаслідок рівності тиску, у науці називають механічною рівновагою. Термодинамістів зазвичай дуже цікавить ситуація, коли нічого не відбувається. З перебігом нашого подальшого знайомства з законами термодинаміки ця умова рівноваги набуватиме дедалі більшого значення.

Розгляньмо ще один аспект механічної рівноваги. Поки що він може видаватися тривіальним, але завдяки йому ми зможемо встановити аналогію, яка дозволить ввести поняття температури. Припустімо, ми маємо дві з'єднані системи (назвімо їх А і В) із вийнятими штифтами. Системи перебувають у механічній рівновазі, тобто тиск усередині них однаковий. Тепер припустімо, що ми роз'єднуємо їх і так само з'єднуємо систему А з третьою системою (С), оснащеною поршнем. Припустімо, що ми не спостерігаємо ніяких змін і на підставі цього висновуємо, що системи А і С перебувають у механічній рівновазі. Із цього випливає, що вони мають однаковий тиск. Тепер припустімо, що ми роз'єднуємо їх і таким самим механічним способом з'єднуємо систему С із системою В. Навіть без експерименту ми знаємо, що нічого не станеться. Через те що системи А і В, як і системи А і С, мають однаковий тиск, ми можемо бути впевнені, що системи С і В також мають однаковий тиск. У цьому прикладі тиск виступає універсальним показником механічної рівноваги.

Тепер перейдімо від механіки до термодинаміки та світу нульового закону. Припустімо, що системи А і В мають жорсткі металеві стінки. Після того як ми з'єднаємо ці дві системи, вони можуть зазнати певних фізичних змін. Наприклад, їхній тиск може змінитися або через спостерігальне вічко ми побачимо зміну кольору. Повсякденною мовою ми б сказали, що «теплота перейшла з однієї системи до іншої» і відповідно змінилися їхні властивості. Але навіть не тіште себе думкою, ніби ми знаємо, що таке насправді теплота. Це таємничий аспект першого закону, а ми ще навіть не розібралися з нульовим законом.

Може статися так, що після з'єднання двох систем не відбувається ніяких змін, навіть якщо системи виготовлені з металу. У такому разі ми кажемо, що дві системи перебувають у тепловій рівновазі. Тепер розгляньмо три системи (рис. 2), як ми це робили, коли обговорювали механічну рівновагу.

Рис. 2. Представлення нульового закону із залученням (вгорі ліворуч) трьох систем, що можуть бути приведені в тепловий контакт. Якщо А перебуває в тепловій рівновазі з В (угорі праворуч), а В у тепловій рівновазі з С (унизу ліворуч), то коли потім приєднати С до А, то ми можемо бути впевнені, що С також опиниться в тепловій рівновазі з А, якщо їх з'єднати (унизу праворуч).

З'ясовано, що коли А приєднати до В і вони опиняться в тепловій рівновазі, а В приєднати до С, що також опиняться в тепловій рівновазі, то коли потім приєднати С до А, ми завжди спостерігатимемо, що вони перебувають у тепловій рівновазі. Це досить банальне спостереження розкриває суть нульового закону термодинаміки:

якщо А перебуває в тепловій рівновазі з В, а В перебуває в тепловій рівновазі з С, то С буде в тепловій рівновазі з А.

З нульового закону випливає, що так само як тиск виступає фізичною властивістю, яка дозволяє нам передбачити, коли системи (попри їхній склад і розмір) опиняться в механічній рівновазі під час з'єднання, так само є властивість, що дозволяє нам передбачити, коли дві системи (попри їхній склад і розмір) опиняться в термічній рівновазі. Цю універсальну властивість ми називаємо температурою. Тепер ми можемо узагальнити твердження про взаємну теплову рівновагу трьох систем, просто сказавши, що всі вони мають однакову температуру.

Ми ще не стверджуємо, ніби точно знаємо, що таке температура. Ми лише визнаємо, що нульовий закон передбачає наявність критерію теплової рівноваги – якщо температури двох систем однакові, то, буди зістиковані через діатермічні стінки, вони опиняться в тепловій рівновазі, а спостерігач захоплено зазначить, що в системах нічого не змінюється.

Тепер ми можемо додати ще два поняття до термінологічного словника термодинаміки. Жорсткі стінки, що дозволяють змінювати стан закритих систем під час їхнього контакту (тобто мовою другого розділу – дозволяють проводити тепло), називають діатермічними (від грецьких слів «через» і «тепло»). Зазвичай діатермічні стінки виготовляють із металу, але цю функцію може виконувати будь-який провідний матеріал. Каструлі – це діатермічні посудини. Якщо не відбувається ніяких змін, то або температури однакові, або – якщо ми знаємо, що вони різні, – стінки можна класифікувати як адіабатні («непроникні»). Ми можемо припустити, що стінки адіабатні, коли вони теплоізовані, як-от у термосі, або

коли система вмонтована в пінополістирол.

Нульовий закон закладає основу для створення термометра, приладу для вимірювання температури. Термометр – це лише окремий випадок конфігурації системи В, про яку ми розповідали раніше. Це система з властивістю, що може змінюватися в разі взаємодії із системою з діатермічними стінками. У типовому термометрі використовують термічне розширення ртуті або зміну електричних властивостей матеріалу. Отже, якщо показники системи В («термометр») не зміняться після теплового контакту із системою А, а також і після теплового контакту із системою С, то ми зможемо стверджувати, що системи А і С мають однакову температуру.

Є кілька температурних шкал. Спосіб їх впровадження – це принципово сфера другого закону (див. розділ 3). А втім, допоки ми не дійдемо до третього розділу, нам буде доволі обтяжливо не посилалися на ці шкали, хоча формально це можна зробити, адже шкали Цельсія (стоградусна шкала) і Фаренгейта відомі всім. Шведський астроном Андерс Цельсій (1701–1744) розробив шкалу, пізніше названу на його честь, за якою вода замерзала за $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, а закипала за $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, протилежну її теперішній версії ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$ і $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, відповідно). Німецький виробник приладів Даніель Фаренгайт (1686–1736) уперше застосував ртуть у термометрі. Він установив позначку 0° для найнижчої температури, якої зумів досягти за допомогою суміші солі, льоду й води. За 100° Фаренгайт вибрав температуру свого тіла. Хоч це й легко пристосовуваний, проте ненадійний стандарт. За цією шкалою вода замерзає за $32\text{ }^{\circ}\text{F}$ й закипає за $212\text{ }^{\circ}\text{F}$ (рис. 3).

Рис. 3. Тут зображено три найрозповсюдженіші температурні шкали та співвідношення між ними. Вертикальна пунктирна лінія ліворуч показує найнижчу досяжну температуру; дві пунктирні лінії праворуч показують точки замерзання і кипіння води за нормальних умов.

Тимчасовою перевагою шкали Фаренгейта було те, що за тодішніх примітивних технологій від'ємні величини були майже непотрібні. Однак, як ми побачимо, такий абсолютний нуль температури. Той нуль, який неможливо перетнути й після якого від'ємні температури не мають ніякого, крім певного формального, значення. Він не залежить від рівня технології (див. розділ 5). Тому природно вимірювати температуру через встановлення позначки «0» на цьому найнижчому з можливих досяжних рівнів і посилалися на такі абсолютні температури, як на термодинамічну температуру. Термодинамічні температури позначають літерою Т. Щоразу, коли в цій книжці використовуватиметься цей символ, він позначатиме абсолютну температуру ($T = 0$), що відповідає найменшій можливій температурі.

Найпоширеніша шкала термодинамічних температур – шкала Кельвіна, яка використовує градуси («кельвіни», K) тієї ж величини, що й шкала Цельсія. За цією шкалою вода замерзає за 273 K (тобто за температури на 273 градуси вище від абсолютного нуля; у шкалі Кельвіна знак градуса не використовують) і кипить за 373 K. Інакше кажучи, абсолютний нуль температури становить -273°C . Зрідка можна натрапити на шкалу Ренкіна, за якою абсолютні температури виражають за допомогою градусів тієї ж величини, що й за шкалою Фаренгейта.

* * *

У кожному з перших трьох розділів я ознайомлю вас із певною властивістю системи, якщо розглядати її з погляду зовнішнього спостерігача. Потім я розширю наше розуміння явищ за допомогою практичних ілюстрацій тієї чи іншої властивості на прикладі аналізу того, що відбувається всередині системи. Для класичної термодинаміки не властиво говорити про «середину» системи, її структуру з погляду атомів і молекул, але це поглиблює розуміння суті речей, а науку насамперед цікавить розуміння.

Класична термодинаміка – це розділ термодинаміки, що виник протягом XIX сторіччя, ще до того, як усі переконалися в реальності атомної будови речовини. Вона ґрунтується на вивченні взаємозв'язків між об'ємними (макроскопічними) властивостями матерії. Класичною термодинамікою можна займатися, навіть якщо ви не вірите в існування атомів. Наприкінці XIX сторіччя, коли більшість науковців визнали, що атоми – це реальне явище, а не просто засоби обліку, виникла версія термодинаміки під назвою статистична термодинаміка. Її завданням було вивчати об'ємні властивості речовини з погляду атомів, з яких вона складається. Слово «статистична» у назві цієї дисципліни пов'язане з тим, що під час обговорення об'ємних властивостей потрібно враховувати поведінку не окремих атомів, а варто розмірковувати про усереднену поведінку мільярдів атомів. Наприклад, створений газом тиск виникає внаслідок впливу його молекул на стінки контейнера. Однак, щоб проаналізувати й вирахувати цей тиск, нам не потрібно обчислювати вплив кожної окремої молекули. Ми можемо просто подивитися на середнє значення цього впливу. Коротко кажучи, тоді як динаміка займається вивченням поведінки окремих тіл, термодинаміка вивчає усереднену поведінку їхньої величезної кількості.

Основну концепцію статистичної термодинаміки – об'єкт нашого інтересу в цьому розділі сформулював Людвіг Больцманн (1844–1906) наприкінці XIX сторіччя. Це було незадовго до того, як він покінчив життя самогубством, через те що більше не зміг терпіти тягар незносного протистояння своїм ідеям із боку колег, які вважали ідею атомної будови речовини непереконливою. Нульовий закон вводить поняття температури з погляду об'ємних властивостей, а створене Больцманном формулювання вводить його з погляду атомів і тлумачить його значення.

Щоб зрозуміти природу формулювання Больцманна, потрібно пам'ятати, що атом може існувати лише з певними енергіями. Це вже сфера квантової механіки, але нам не доведеться детально занурюватись у цю дисципліну, нам вистачить тільки цього одного висновку. За певної температури (в об'ємному сенсі) вся сукупність атомів складається з деяких, що перебувають у найнижчому енергетичному стані («основному стані»), деяких – у наступному вищому енергетичному стані і так далі, із заселеностями, що дедалі меншають зі зростанням енергії. Коли заселеності станів досягають своєї «рівноваги», хоча атоми й далі стрибають між енергетичними рівнями (однак це не впливає на сумарне значення заселеності), то виявляється, що ці заселеності можна обчислити на підставі даних про енергії станів і єдиного параметра β (бета).

Цю проблему можна розглянути за допомогою іншого способу. Уявімо багато полиць, розміщених на стіні на різній висоті. Полиці – це дозволені енергетичні рівні, а їхня висота – дозволені енергії. Природа цих енергій неважлива. Вони можуть відповідати, наприклад, поступному, обертовому чи коливному рухові молекул. Тепер уявімо, ніби ми кидаємо на полиці кульки (вони представляють молекули) і спостерігаємо за тим, куди вони приземляться. За умови, що загальна енергія має конкретне значення, найімовірніший розподіл частинок (кількості кульок, що приземляться на кожній полиці) після великої кількості кидків можна виразити цим одним параметром β .

Точну форму розподілу молекул за всіма їхніми дозволеними рівнями (за нашою аналогією це розподіл кульок по полицях) називають розподілом Больцманна. Цей розподіл такий важливий, що нам потрібно побачити його у вигляді конкретної форми. Заради спрощення виразимо його через співвідношення між заселеністю енергетичного рівня E і заселеністю енергетичного рівня, де енергія дорівнює 0:

Ми бачимо, що заселеність станів з дедалі вищою енергією меншає експоненційно – на вищих полицях опиняється менше кульок, ніж на нижніх. Ми також бачимо, що зі збільшенням параметра β відносна заселеність певного енергетичного рівня меншає і кульки опускаються на нижні полиці. Експоненційний розподіл, за якого на верхніх рівнях менше кульок, зберігається, але зі збільшенням енергії заселеність зменшується швидше.

Коли розподіл Больцманна використовують для обчислення властивостей сукупності молекул, таких як тиск газового зразка, то виявляється, що його можна визначити за оберненою величиною (абсолютної) температури. А саме, $\beta = 1/(kT)$, де k – фундаментальна константа, яку називають константою (сталою) Больцманна. Узгодьмо β із температурною шкалою Кельвіна, де k матиме значення $1,38 \cdot 10^{-23}$.

джоуля на кельвін[1 - Енергію виражають у джоулях (J, Дж): $1 \text{ Дж} = 1 \text{ кг} \cdot \text{м}$

/с

. Можна трактувати 1 Дж як енергію двокілограмової кулі, що рухається зі швидкістю 1 м/с. На кожен удар людського серця витрачається близько 1 Дж енергії.]. Не забуваймо, коли β пропорційна до $1/T$, то з підвищенням температури β (β) меншає, і навпаки.

Тут варто звернути увагу на кілька моментів. Насамперед розподіл Больцманна має таке величезне значення, бо він підкреслює молекулярну значущість температури. Температура – це параметр, що повідомляє нас про найімовірніший розподіл заселеностей молекул за наявними станами рівноважної системи. Коли температура висока (β низька), то багато станів мають високі заселеності. Коли ж температура низька (β висока), то істотні заселеності мають лише стани, близькі до найнижчого (рис. 4).

Рис. 4. Розподіл Больцманна – це експоненційно спадна функція енергії. З підвищенням температури заселеність мігрує від нижчих до вищих енергетичних рівнів. За абсолютного нуля зайнятий лише найнижчий рівень; за нескінченної температури всі стани однаково заселені.

Незалежно від фактичних значень заселеності, вони незмінно дотримуються експоненційного розподілу, згідно з формулюванням Больцманна. За аналогією до наших кульок на полицях, низькі температури (висока β) можна порівняти з тим, наче ми так слабо кидаємо кульки, що вони потрапляють лише на найнижчі полиці. Висока температура (низька β) відповідає сильним кидкам, так що значно більше кульок потрапляє навіть на високі полиці. Отже, температура – це лише параметр, що підсумовує відносні заселеності енергетичних рівнів у рівноважній системі.

По-друге, β – це природніший параметр для представлення температури, ніж навіть T . Пізніше ми побачимо, що абсолютний нуль температури ($T = 0$) недосяжний за скінченне число етапів, і це може збивати з пантелику. Але значно менше дивує те, що нескінченне значення β (значення β , коли $T = 0$) недосягне за скінченну кількість етапів. Однак, хоча β і природніший спосіб представлення температури, воно малоприслужне для повсякденного

використання. Наприклад, вода замерзає за $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (273 K), що відповідає

$$k_B = 2,65 \cdot 10^{-22}\text{ Дж}$$

Дж, і кипить за $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (373 K), що відповідає $k_B = 1,94 \cdot 10^{-22}\text{ Дж}$

Дж

. Такі громіздкі величини відразу й не вимовиш. А уявіть собі, як важко буде в повсякденній розмові описати прохолодний день ($10\text{ }^{\circ}\text{C}$, що відповідає $2,56 \cdot 10^{-22}\text{ Дж}$)

Дж

) чи порівняти його з теплішим ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$, що відповідає $2,47 \cdot 10^{-22}\text{ Дж}$)

Дж

).

По-третє, наявність і значення фундаментальної константи k_B – це просто наслідок того, що ми наполягаємо на використанні звичайної температурної шкали, а не по-справжньому фундаментальної шкали, що базується на k_B . Шкали Фаренгейта, Цельсія і Кельвіна хибні – величина, обернена до температури, тобто $1/k_B$, має більше сенсу й природніша, ніж міра температури. Однак можна навіть і не сподіватися на те, що її коли-небудь визнають. Історично сформована звичка й сила таких простих чисел, як 0 і 100, чи навіть 32 і 212, занадто глибоко вкоренилися в нашій культурі, і до того ж вони зручніші для повсякденного використання.

Хоча константу Больцманна k_B часто згадують як фундаментальну константу, це насправді лише спроба вибачитися за історичну помилку. Якби Людвіг Больцманн провів свої дослідження до появи наукових праць Фаренгейта й Цельсія, тоді всім нам було б очевидно, що це – найприродніша система для вимірювання температури. Ми могли б звикнути до того, що температура виражається в одиницях обернених джоулів. Нас би не дивувало те, що тепліші системи мають менше значення k_B , а холодніші системи показують вище значення k_B .

Однак у нашому світі вже усталилися норми, за якими тепліші системи мають вищу температуру, ніж холодніші. А коли ввели константу k , то її вже довелося виражати через $k = 1/T$, щоб якось узгодити природну шкалу температури на основі T із прийнятою раніше й глибоко вкоріненою шкалою на основі T . Отже, константа Больцманна – це не що інше, як коефіцієнт переходу між усталеною загальноприйнятою шкалою і тією, яку, озираючись у минуле, повинно було б прийняти суспільство. Якби бету (?) затвердили мірою температури, то константа Больцманна була б не потрібна.

Завершімо цей розділ на веселішій ноті. Ми встановили, що температура, а конкретно T – це параметр, що виражає рівноважний розподіл молекул системи за їхніми наявними енергетичними рівнями.

Одна з найпростіших систем, яку можна уявити в цьому контексті, – це досконалий (або так званий ідеальний) газ. Молекули в ньому утворюють хаотичний рій. Деякі рухаються швидко, інші повільно, літаючи по прямих траєкторіях, поки одна молекула не зіткнеться з іншою. Унаслідок цього вони відскакують у різних напрямках і з різними швидкостями, шквалом ударів бомбардують стінки і тим самим породжують те, що ми трактуємо як тиск. Газ – це хаотичне зібрання молекул (насправді, слова «газ» і «хаос» походять від одного кореня), воно хаотичне як з погляду просторового розподілу, так і з погляду розподілу молекулярних швидкостей.

Кожна швидкість відповідає певній кінетичній енергії, і тому розподіл Больцманна можна використовувати для представлення розподілу молекулярних швидкостей через розподіл молекул за їхніми можливими перехідними енергетичними рівнями, а також щоб пов'язати цей розподіл швидкостей з температурою.

Остаточно сформульований вираз називають розподілом Максвелла – Больцманна за швидкостями. Він отримав таку назву через те, що першим вивів його Джеймс Клерк Максвелл (1831–1879), хоч і трішки іншим способом. Якщо виконати потрібні розрахунки, то виявляється, що середня швидкість молекул зростає як квадратний корінь абсолютної температури. Середня швидкість молекул у повітрі в теплий день ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 298 K) на 4 % більша за їхню середню швидкість у холодний день ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 273 K). Отже, ми можемо трактувати температуру як показник середньої швидкості молекул у газі. Високі температури відповідають високим середнім швидкостям, а низькі – нижчим середнім швидкостям (рис. 5).

Рис. 5. Розподіл Максвелла – Больцманна за молекулярними швидкостями для молекул різної маси та за різних температур. Зверніть увагу на те, що легкі молекули мають вищі

середні швидкості, ніж важкі молекули. Цей розподіл має значення для формування складу планетарних атмосфер, адже легкі молекули (наприклад, водню і гелію) можуть вириватися у відкритий космос.

* * *

Гадаю, зараз доречно буде сказати кілька слів, щоб підсумувати все вищесказане. Ззовні, з погляду спостерігача, як завжди розташованого в довкіллі, температуру вважають певною властивістю. Вона вказує на характеристики закритих систем, що контактують між собою через діатермічні межі. Якщо температури систем однакові, вони опиняються в тепловій рівновазі. Якщо ж температури різні, то за логікою відбуватиметься зміна їхніх станів, яка триватиме до вирівнювання температур. Зсередини, з погляду гострозорого мікроскопічного спостерігача, можна розрізнити розподіл молекул за наявними рівнями енергії. У такому разі температура – єдиний параметр, який характеризує заселеності цих рівнів. З підвищенням температури цей спостерігач побачить, що заселеність поширюється на вищі енергетичні стани. Зі зниженням температури заселеності повернуться назад, до нижчих енергетичних рівнів. За будь-якої температури відносна заселеність стану експоненційно змінюється залежно від його енергії. Зі збільшенням температури стани з вищою енергією поступово заселяються. Це означає, що дедалі більше молекул рухатиметься значно енергійніше (враховуючи обертання і коливання). А якщо атоми «зафіксовані» на своїх місцях у твердому тілі, то вони сильніше коливаються відносно своїх середніх положень. Метушня і температура йдуть рука в руку.

2. Перший закон

Збереження енергії

Зазвичай перший закон термодинаміки вважають найлегшим для розуміння і засвоєння. Своею суттю він розширює зміст закону збереження енергії, вказуючи на те, що енергію не можна ані створити, ані знищити. Тобто, хай скільки енергії було на момент появи Всесвіту, наприкінці її кількість не зміниться. Однак термодинаміка доволі хитра наука, тому її перший закон набагато цікавіший, ніж може здатися на перший погляд. Ба більше, як і нульовий закон, що дав поштовх до введення властивості «температури» й вивчення її особливостей, перший закон мотивує нас ввести ще одну концепцію і допомагає

ознайомитися зі значенням невловного поняття «енергії».

Припустімо, ніби від самого початку ми не маємо жодного уявлення про те, що взагалі є така властивість. Так само, як і у вступі до нульового закону, ми не припускали, ніби є щось таке, як «температура», і лише згодом з'ясували, що ця концепція була нав'язана нам як логічний наслідок цього закону. Припустімо, що з механіки й динаміки нам добре відомі хіба такі поняття, як маса, вага, сила й робота. Зокрема, ми будуватимемо нашу презентацію нової концепції на розумінні поняття «роботи».

Робота – це рух супроти протидійної сили. Ми виконуємо роботу, коли підіймаємо вагу супроти протидійної сили тяжіння. Величина виконуваної нами роботи залежить від маси предмета, дії сили тяжіння на нього і висоти, на яку його підіймають. До речі, ви самі можете бути вагою, адже ви виконуєте роботу, коли підіймаєтеся сходами. Виконувана вами робота пропорційна до вашої ваги й висоти, на яку ви підіймаєтесь. Ви також виконуєте роботу, коли ідете на велосипеді проти вітру: що сильніший вітер і що далі ви ідете, то більше роботи виконуєте. Ви також виконуєте певну роботу, коли розтягуєте чи стискаєте пружину, а кількість виконаної роботи залежить від сили пружини й довжини, на яку вона розтягується чи стискається.

Усіляка робота еквівалентна процесові підняття ваги. Наприклад, маніпуляцію з пружиною можна уявляти як розтягнення. Однак ніщо не заважає причепити до розтягнутої пружини шків і вагу, щоб подивитися, на яку висоту підійметься вага, коли пружина повертатиметься до своєї природної довжини. Величину роботи з підймання маси m (наприклад, 50 кг) на висоту h (наприклад, 2,0 м) на поверхні Землі обчислюють за формулою mgh . У цій формулі g – це константа, відома як прискорення вільного падіння, що на рівні моря на Землі дорівнює приблизно 9,8 м/с

. Щоб підняти вагу 50 кг на висоту 2,0 м, потрібно виконати роботу величиною 980 кг · м

/с

.

Як ми бачили в примітці на с. 26, незручне поєднання одиниць «кілограм на метр квадратний, поділений на секунду у квадраті» називають джоулем (позначається символом Дж). Отже, щоб підняти нашу вагу, ми повинні виконати роботу величиною 980 джоулів (980 Дж).

Робота – це фундаментальна опора термодинаміки й, зокрема, першого закону. Будь-яка система спроможна виконувати роботу. Наприклад, стиснута чи розтягнута пружина може

виконувати роботу. Як ми зауважили раніше, її можна використовувати для підймання ваги. Електричний акумулятор спроможний виконувати роботу, бо його можна під'єднати до електричного двигуна, який, своєю чергою, можна використати для підймання ваги. Шматок вугілля за наявності атмосферного повітря можна використати для виконання роботи, спалюючи його як паливо в якомусь двигуні. Або візьмемо не зовсім очевидний приклад. Пропускаючи електричний струм через нагрівальний пристрій, ми виконуємо над ним роботу, бо той же струм ми могли б використати для підймання ваги, якби пропустили його через електродвигун, а не через нагрівальний пристрій. Чому пристрій називають «нагрівальним», а не «робочим», стане зрозуміло, щойно ми введемо поняття теплоти. Однак ми ще не знаємо його.

Через те що робота виступає основним поняттям у термодинаміці, нам потрібен такий термін, який зможе позначити здатність системи виконувати роботу, – цю здатність ми називаємо енергією. Повністю розтягнута пружина має більшу енергію, ніж ледь розтягнута. Літр гарячої води здатний виконати більше роботи, ніж такий самий літр холодної води, адже літр гарячої води має більше енергії, ніж літр холодної води. У такому контексті в концепції енергії немає нічого загадкового – це лише міра здатності системи виконувати роботу, а ми точно знаємо, що саме ми розуміємо під роботою.

* * *

Тепер поширимо ці поняття з динаміки на термодинаміку. Припустімо, ми маємо систему, розміщену в адіабатних (нетеплопровідних) стінках. Ми ознайомилися з поняттям «адіабатний» у першому розділі, коли вивчали нульовий закон, тому для нас це вже знайомий термін. На практиці під «адіабатним» ми маємо на увазі теплоізований контейнер, як-от термос із доброю теплоізоляцією. Ми можемо стежити за температурою вмісту термоса, використовуючи термометр. Поняття температури також ввели за допомогою нульового закону. Отже, ми поки що перебуваємо на знайомій території, і це дозволяє міцно стояти на ногах. Тим часом проведемо кілька експериментів.

Спершу розмішаймо вміст термоса (тобто системи) за допомогою лопаток, що рухаються завдяки спадальній вазі, і зафіксуємо зміну температури, спричинену процесом перемішування. Починаючи з 1843 року, саме такого типу експерименти регулярно проводив один із засновників термодинаміки Дж. П. Джоуль (1818–1889). Ми дізнаємося про кількість виконаної роботи, вимірявши вагу й відстань, яку вага пододала за час падіння. Потім знімаємо ізоляцію і дозволяємо системі повернутися до початкового стану. Після цього повертаємо теплоізоляцію і приєднуємо до системи нагрівач. Через нього ми пропускаємо якийсь час електричний струм, щоб врешті спричинити таку саму кількість роботи, яку виконала спадальна вага. Також можна виконати ряд інших вимірювань. Наприклад, ми можемо зіставити струм, що проходить через двигун за різні періоди часу, і виміряти висоту, на яку підіймається вага. На підставі цих даних ми можемо трактувати поєднання часу і струму як кількість виконаної роботи. Після пари цих і багатьох

аналогічних експериментів ми приходимо до такого висновку: незалежно від способу виконання, однаковий обсяг роботи приводить до однакової зміни стану системи.

Цей висновок можна порівняти зі сходженням на гору різними шляхами. Кожен шлях відповідає іншому способу виконання роботи. За умови, що ми стартуємо з одного базового табору й прибуваємо в той самий пункт призначення, ми врешті-решт підіймаємося на ту саму висоту незалежно від пройденого нами шляху між цими двома точками. Тобто, взявши різницю початкової та кінцевої висот нашого підняття, ми можемо закріпити число («висоту») за кожною точкою гори й обчислити висоту, на яку ми піднялися, незалежно від шляху. Ця закономірність стосується і нашої системи. Те, що зміна стану не залежить від способу, означає, що з кожним станом системи ми можемо пов'язати певне число, яке називатимемо внутрішньою енергією (символ U). Тоді ми можемо обчислити роботу, потрібну для переміщення між будь-якими двома станами. Треба взяти різницю початкових і кінцевих значень внутрішньої енергії і записати так: потрібна робота = $U(\text{кінцева}) - U(\text{початкова})$ (рис. 6).

Рис. 6. Різні способи виконання роботи над системою і відповідні зміни її стану між фіксованими кінцевими точками потребують однакового обсягу роботи. Це аналогічно до сходження на гору різними шляхами, що приводить до однакової зміни висоти. Спостереження за цими аналогіями приводить до визнання наявності властивості, що її називають внутрішньою енергією.

Ми помітили, що немає значення, яким способом виконується робота, потрібна для переходу між двома визначеними станами в адіабатній системі (не забувайте, що на цьому етапі система адіабатна). Це спостереження стало поштовхом до визнання такої властивості системи, яка характеризує міру її здатності виконувати роботу. У термодинаміці властивість системи, що залежить лише від поточного стану системи й не залежить від того, яким чином цей стан був досягнутий (як висота в географії), називають функцією стану. Отже, наші спостереження мотивували введення функції стану під назвою «внутрішня енергія». На цьому етапі ми можемо не зрозуміти глибинну природу внутрішньої енергії. Однак ми також не зрозуміли глибинну природу функції стану, який ми назвали температурою, коли вперше зіткнулися з нею в контексті нульового закону.

Ми ще не дійшли до першого закону – для цього знадобиться трохи більше роботи, як у буквальному, так і у фігуральному сенсі. Щоб просунутися, ми далі взаємодіятимемо з тією ж системою, але тепер знімемо теплоізоляцію, щоб система перестала бути

адіабатною. Припустимо, що ми знову виконаємо те саме перемішування – почавши з того ж початкового стану і до того моменту, коли система досягне того ж кінцевого стану, як раніше. Однак цього разу ми з'ясуємо, що для досягнення кінцевого стану потрібна інша кількість роботи.

Зазвичай ми з'ясовуємо, що тепер потрібно виконати більший обсяг роботи, ніж в адіабатному випадку. Це змушує нас висувати, що внутрішню енергію може змінювати якийсь інший чинник, крім роботи. Один зі способів розглянути цю додаткову зміну – це інтерпретувати її як таку, що впливає з передавання енергії із системи в довкілля завдяки різниці температур, що виникає внаслідок виконаної нами роботи з перемішування вмісту системи. Це передавання енергії внаслідок перепадів температури називають теплотою.

Кількість енергії, що передається у формі теплоти в систему або з неї, виміряти дуже просто. Спершу ми вимірюємо роботу, потрібну для досягнення певної зміни адіабатної системи; потім вимірюємо роботу, потрібну для досягнення тієї ж зміни стану в діатермічній системі (без теплоізоляції); і нарешті визначаємо різницю двох значень. Ця різниця – це енергія, що передається у формі теплоти. Варто зазначити, що вимірювання доволі невловного поняття «теплоти» покладене на суто механічну основу. Щоб досягти заданої зміни стану за двох різних умов, потрібно створити помітну різницю у висоті падіння ваги (рис. 7).

Рис. 7. Коли система адіабатна (ліворуч), задана зміна стану досягається за допомогою певного обсягу роботи. Коли в тій же системі досягається така ж задана зміна стану в неадіабатному контейнері (праворуч), то потрібно виконати більше роботи. Різниця дорівнює енергії, втраченій у формі теплоти.

Ми вже впритул підійшли до першого закону. Припустимо, ми маємо закриту систему й використовуємо її для виконання певної роботи або дозволяємо їй вивільняти енергію у формі теплоти. Її внутрішня енергія зменшується. Потім ми на вибраний час залишаємо систему ізольованою від довкілля, а пізніше повертаємося до неї. Ми незмінно з'ясуємо, що її здатність виконувати роботу (тобто внутрішня енергія) не повернулася до початкової величини. Інакше кажучи,

внутрішня енергія ізольованої системи зберігає сталу величину.

Це і є перший закон термодинаміки, чи, принаймні, одне з його формулювань, адже закон

має багато еквівалентних форм.

Ще один універсальний закон природи, цього разу людської природи, полягає в тому, що перспектива багатства спонукає до обману. Багатство – і незліченні вигоди для людства – нагромаджувалося б до незліченної міри, якби перший закон не справджувався за певних умов. Наприклад, він виявився б помилковим, якби адіабатна закрита система була здатна генерувати певну роботу без зменшення своєї внутрішньої енергії. Інакше кажучи, якщо нам вдасться створити вічний двигун, то він виконуватиме роботу без споживання палива. А втім, попри величезні зусилля і безліч спроб, людство таки не змогло створити вічний двигун. Звісно, повсякчас з'являлося вдосталь патентних заяв про його створення, але всі вони містили в собі певний елемент шахрайства чи обману. Тепер патентні відомства не приймають до розгляду будь-які проекти подібних машин, адже перший закон вважають непорушним. Заяви про начебто подолання цього закону не варті того, щоб витратити на них час і зусилля. У науці, зокрема в техніці, певна обмеженість поглядів, мабуть, цілком виправдана. І це якраз той випадок.

* * *

Перш ніж ми залишимо перший закон, нам варто навести лад у термінології та попрактикуватися. Насамперед розберімося з використанням терміна «тепло». У повсякденній мові ми вживаємо слова «тепло» і «нагрівання». Коли теплота переміщується, то ми щось нагріваємо. У термодинаміці «тепло» – це не речовина чи навіть форма енергії, не якась рідина чи щось подібне, а спосіб передавання енергії завдяки різниці температур. Теплота – назва процесу, а не речовини.

Щоденні розмови були б доволі кумедними, якби ми наполягали на точному використанні слова «тепло». У побуті надзвичайно зручно говорити про тепло, що перетікає з одного місця в інше, і про нагрівання предмета. Часто можна почути вираз: «Тепло розтікається». Раніше повсякденне вживання такого формулювання пояснювалося тим, що люди вважали тепло певною рідиною, яка перетікає між предметами з різною температурою.

Справді, є чимало аспектів переміщення енергії за низхідними градієнтами температури, які можна математично обчислити, трактуючи тепло як потік безмасової («невагомій») рідини. Однак по суті це збіг обставин, а не ознака того, що тепло насправді рідина. За допомогою подібних рівнянь можна обчислювати навіть поширення споживацьких смаків серед населення.

Повторювати одне й те саме – доволі нудне заняття, але все-таки нагадаємо ще раз: енергія передається у формі тепла (тобто як наслідок різниці температур). Дієслово «нагрівати» для більшої точності варто було б замінити багатослівним висловом на кшталт «Ми спричиняємо різницю температур, щоб енергія протікала через діатермічну стінку в потрібному напрямі». А втім, життя занадто коротке. За винятком тих випадків, коли ми

потребуватимемо цілковитої точності, краще застосовувати легший варіант із повсякденної мови. Тож, сподіваючись на краще, дозволимо собі таку легковажність, але не забуваймо, як саме треба тлумачити цей «евфемізм».

Кінець ознайомительного фрагмента.

Текст предоставлен ООО «ЛитРес».

Прочитайте эту книгу целиком, купив полную легальную версию (<https://www.litres.ru/piter-atkins/chotiri-zakoni-scho-ruhaut-vsesvit/?lfrom=362673004>) на ЛитРес.

Безопасно оплатить книгу можно банковской картой Visa, MasterCard, Maestro, со счета мобильного телефона, с платежного терминала, в салоне МТС или Связной, через PayPal, WebMoney, Яндекс.Деньги, QIWI Кошелек, бонусными картами или другим удобным Вам способом.

notes

Примечания

1

Енергію виражають у джоулях (J, Дж): $1 \text{ Дж} = 1 \text{ кг} \cdot \text{м}$

/с

. Можна трактувати 1 Дж як енергію двокілограмової кулі, що рухається зі швидкістю 1 м/с. На кожен удар людського серця витрачається близько 1 Дж енергії.

