

3. Запишите общее уравнение кривой второго порядка в полярных координатах. Что называется эксцентриситетом?
4. Дайте определение первой, второй и третьей космической скорости.
5. Как изменяется вид траектории при изменении начальных условий?

ЛИТЕРАТУРА

1. Киттель Ч., Найт У., Рудерман М. Механика (Берклевский курс физики), М., Наука, 1975, с.298—311.
2. Хайкин С.Э. Физические основы механики, М., Наука, 1971 (и более поздние издания).

А.Н.ВЕРХОЗИН

МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕРАВНОВЕСНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ИЗОЛИРОВАННОЙ СИСТЕМЕ

Закон возрастания энтропии при неравновесном теплообмене в изолированной системе (второе начало термодинамики) утверждает, что если такая система состоит из двух областей, где температуры различны, то неравновесный теплообмен приводит к выравниванию температур и росту энтропии. При достижении равновесия энтропия системы достигает максимума.

Результат любого другого неравновесного взаимодействия в изолированной системе, например, выравнивание давлений, обязательно сопровождается неравновесным теплообменом, а следовательно, также ростом энтропии.

Уточним смысл некоторых встречающихся ниже понятий. *Макросостояние* — это состояние системы, характеризуемое набором макроскопических параметров, относящихся к системе в целом (давление, объем, температура и др.). *Микросостояние* — это состояние системы, характеризуемое набором параметров каждой частицы (координата, энергия, импульс).

Одно и то же макросостояние может быть реализовано множеством микросостояний. Число микросостояний, соответствующее данному макросостоянию, называется *термодинамической вероятностью* W .

Энтропия системы S (функция состояния системы, тепловая координата) связана с *термодинамической вероятностью* W соотношением Больцмана:

$$S = k \ln W, \quad (1)$$

где $k \approx 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана.

Сочетаниями из m элементов по n называются соединения, которые можно образовать из этих m элементов, собирая в каждое n элементов так, чтобы соединения отличались друг от друга только самими элементами. Различие порядка их расположения не имеет значения. Число сочетаний рассчитывается по формуле:

$$C_m^n = \frac{m(m-1)(m-2)\dots(m-n+1)}{n!} \quad (2)$$

Цель предлагаемой расчетной работы — изучить механизм неравновесных взаимодействий на примере простой системы, содержащей не более 1600¹ молекул (рис.1), т.е. имеющей 1600 мест, которые могут быть заняты или свободны. Пусть в начальный момент система — цилиндрический сосуд объемом $V = 16$ л — разделена перегородкой на две области (область 1 и область 2). В области 1 объемом V содержится $N_1 = 100$ молекул, а в области 2 1500 свободных мест и нет ни одной молекулы. Вероятность такого состояния области 1 $W_1 = 1$, энтропия по формуле (1) $S_1 = k \ln W_1 = 0$. Пусть теперь перегородку убрали, и одна молекула из ста перешла из области 1 в область 2. Это “макросостояние” области 1 можно реализовать числом способов, определяемым по формуле (2)

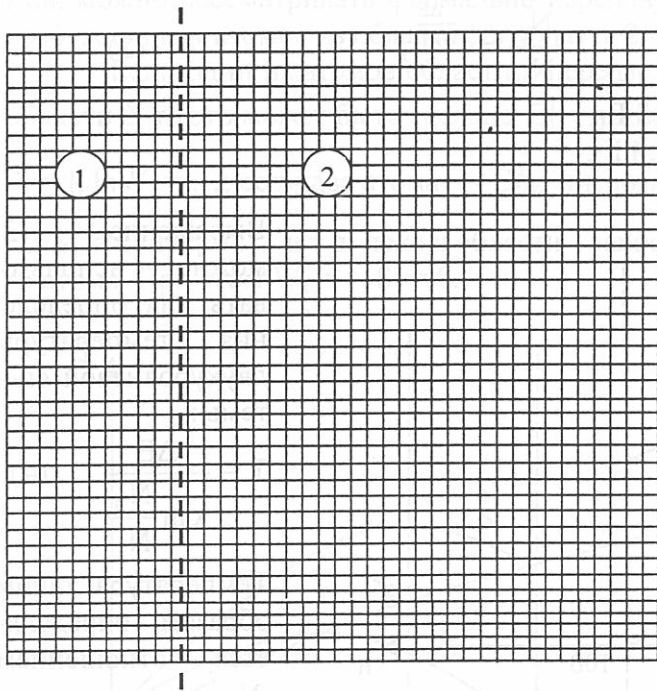


Рис. 1

$$W_2 = C_{1500}^2 = \frac{1500 \cdot 1499}{2!} = \dots, S_2 = k \ln W_2 = \dots; W_2 = C_{1500}^3 = \frac{1500 \cdot 1499 \cdot 1498}{3!} = \dots,$$

$$S_2 = k \ln W_2 = \dots; \dots W_2 = C_{1500}^{100} = \dots, S_2 = k \ln W_2 = \dots$$

Результаты расчета можно занести в таблицу и построить графики функций $S_{1,2} = S_{1,2}(n)$, $S = S_1 + S_2 = S(n)^2$, $p_{1,2} = p_{1,2}(n)$, где n — число молекул, перешедших из области 1 в область 2. В нашем случае $0 \leq n \leq 100$. $S_{1,2}$ — энтропия областей 1 и 2, S — энтропия системы, $p_{1,2}$ — давление в областях 1 и 2. При расчете давления следует пользоваться формулой $p_{1,2} = n_{01,2}kT$, где $n_{01,2}$ — концентрация молекул в областях 1 и 2, а kT можно положить условно

¹ Примерно столько же точек на графическом дисплее с низким разрешением. Число молекул в реальных системах несравнимо больше, но уже при таком числе можно убедиться в справедливости статистических законов.

² Энтропия аддитивна, поэтому энтропия системы равна сумме энтропий областей 1 и 2.

как число сочетаний из 100 по 1, т.е. $W_1 = C_{100}^1 = 100$,

$$S_1 = k \ln W_1 = \dots$$

Если в область 2 перейдет 2 молекулы из области 1, то

$$W_1 = C_{100}^2 = \frac{100 \cdot 99}{2!} = 4450$$

и $S_1 = k \ln W_1 = \dots$ Для 3 молекул

$$W_1 = C_{100}^3 = \frac{100 \cdot 99 \cdot 98}{3!} = \dots$$

и $S_1 = k \ln W_1 = \dots$ и т.д. вплоть до того случая, когда

все 100 молекул окажутся в области 2, при этом $W_1 = C_{100}^{100} = C_{100}^0 = 1$ и $S_1 = 0$.

Для области 2 вероятность W_2 и энтропия S_2 в указанных случаях равны:

$$W_2 = 1; S_2 = 0; W_2 = C_{1500}^1 = 1500, S_2 = k \ln W_2 = \dots;$$

равным 1. Примерный вид указанных зависимостей показан на рис. 2. Кривая $S_1 = S_1(n)$ проходит через максимум при $n = 50$. Максимум функции $S_2 = S_2(n)$ будет при $n = 750$, когда $W_2 = C_{1500}^{750}$ и $S_2 = k \ln C_{1500}^{750} = \dots$ Максимум этот на рисунке не показан, так как в нашем распоряжении всего 100 молекул, и наибольшее значение энтропии области 2 равно $S_2 = k \ln C_{1500}^{100}$. Кривая $S = S(n)$ достигает максимума при $n = n_p$, при этом в сосуде устанавливается равновесное давление p_p , а молекулы равномерно распределяются по объему сосуда.

Закономерности, сопровождающие неравновесный теплообмен, можно проследить на следующей модели. Имеется 1600 атомов, каждый из которых может находиться в двух энергетических состояниях E_0 и E_1 ($E_0 < E_1$). На рис. 1 каждая клеточка теперь изображает атом. По закону Больцмана

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}, \quad (3)$$

где N_1 — число атомов с энергией E_1 ;
 N_0 — число атомов с энергией E_2 ;
 $\Delta E = E_1 - E_0$.

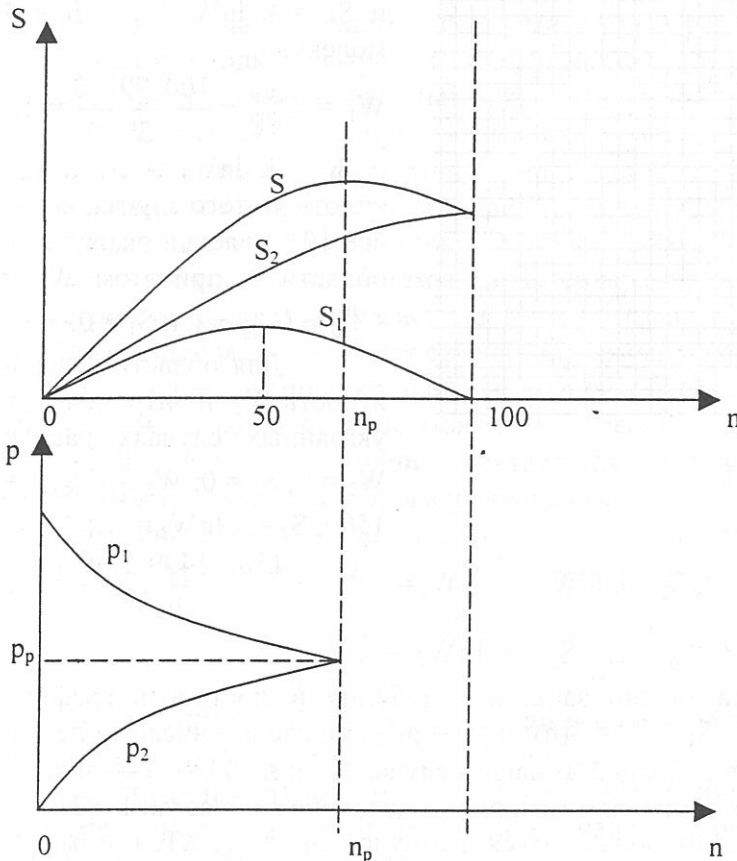


Рис. 2

Выражение (3) можно использовать для определения температуры двухуровневой системы:

$$T = \frac{\Delta E}{k \ln \frac{N_0}{N_1}}. \quad (4)$$

Температура, таким образом, определяется отношением $\frac{N_1}{N_0}$. Из (4) следу-

ет, что при $N_1 = N_0$ (уровни энергии заселены одинаково) $T = \infty$, а при $N_1 = 0$ $T = 0$. Если $N_1 < N_0$ $T > 0$, если же $N_1 > N_0$ $T < 0$ (отрицательная абсолютная температура соответствует *инверсной заселенности* уровней).

Пусть $N_1 = 200$ атомов занимают область 1 ($\frac{1}{8}$ часть объема) и находятся при температуре $T = \infty$. Это означает, что 100 атомов имеют энергию E_1 и другие 100 — энергию E_0 . Термодинамическая вероятность такого состояния $W_1 = 2$ (возбужденные и невозбужденные атомы можно поменять местами, т.е. 2 микросостояния отвечают данному макросостоянию!), энтропия $S_1 = k \ln 2$. Атомы, находящиеся в области 2, все не возбуждены, энергия каждого из них равна E_0 , температура области 2 $T_2 = 0$.

Между областями 1 и 2 после удаления теплоизолирующей перегородки происходит неравновесный теплообмен, энергия возбуждения ΔE от атомов области 1, совершенно беспорядочно передается атомам области 2. Сами атомы остаются на своих местах. Учитывая, однако, квантовую неразличимость атомов, можно рассматривать формально передачу возбуждения как перемещение возбужденных атомов из области 1 в область 2.

Если один из атомов области 1 передает возбуждение одному из атомов области 2, то это может быть сделано C_{100}^1 числом способов, $W_1 = C_{100}^1 = 100$,

$S_1 = k \ln W_1 = \dots$; если два атома — C_{100}^2 числом способов, $W_1 = C_{100}^2 = \frac{100 \cdot 99}{2!}$

\dots , $S_1 = k \ln W_1 = \dots$ и т.д. пока в области 1 не останется ни одного возбужденного атома. При этом $W_1 = 1$, $S_1 = 0$.

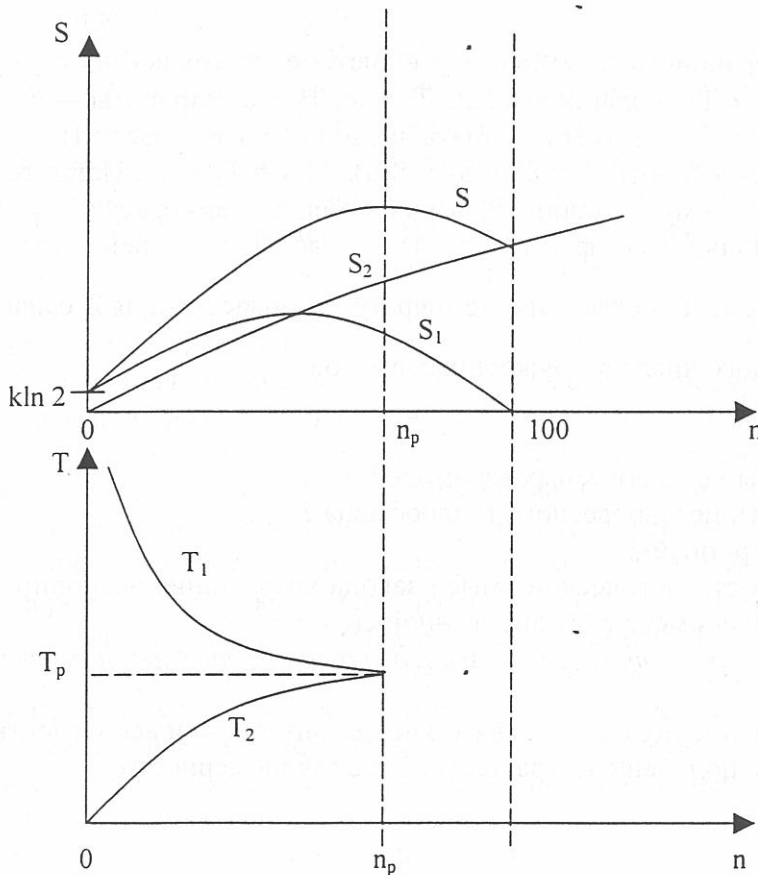


Рис. 3

Рассмотрим область 2. Если там нет ни одного возбужденного атома, то $W_2 = 1$, $S_2 = 0$; если там будет один возбужденный атом, то $W_2 = C_{1400}^1 = \dots$, $S_2 = k \ln W_2 = \dots$ если там окажется 2 возбужденных атома, то $W_2 = C_{1400}^2 = \dots$, $S_2 = k \ln W_2 = \dots$ и т.д. до $W_2 = C_{1400}^{100}$, $S_2 = k \ln W_2 = \dots$ Примерный вид зависимостей $S_{1,2} = S_{1,2}(n)$ и $S = S_1 + S_2 = S(n)$ показан на рис.3, где n — число

атомов в области 1, передавших возбуждение атомам области 2. $0 \leq n \leq 100$.

При $n = n_p$ энтропия системы S становится максимальной, температуры областей 1 и 2 выравниваются, система приходит в равновесное состояние с температурой T_p .

Задание 1

Исследуйте процесс выравнивания давлений в системе, состоящей из 2-х областей, для которых $p_1 \neq p_2$. Первоначальное число молекул в области 2 положить равным нулю.

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8	9
N_1	100	200	300	400	500	600	700	800	900
V_1/V	1/16	2/16	3/16	4/16	5/16	6/16	7/16	8/16	9/16

Постройте графики $S_{1,2} = S_{1,2}(n)$, $S = S_1 + S_2 = S(n)$, $p_{1,2} = p_{1,2}(n)$. Давление $p_{1,2} = n_{01,2}kT$ и энтропию $S_{1,2} = k \ln W_{1,2}$ рассчитайте в условных единицах, полагая в этих формулах соответственно $kT = 1$ и $k = 1$. Найдите n_p , соответствующее максимуму энтропии, и равновесное давление p_p . Убедитесь в том, что равенство давлений в областях 1 и 2 означает равенство концентраций молекул в обеих частях сосуда.

Задание 2

Исследуйте выравнивание температур в системе, состоящей из двух областей для которых $T_1 \neq T_2$, полагая вначале $T_1 = \infty$, $T_2 = 0$. Варианты — те же, что и в задании 1, где под N_1 следует понимать число атомов в области 1.

Постройте графики $S_{1,2} = S_{1,2}(n)$, $S = S_1 + S_2 = S(n)$, $T_{1,2} = T_{1,2}(n)$. Найдите n_p , соответствующее максимуму энтропии S , и равновесную температуру T_p . Для расчета температуры пользуйтесь формулой (4), положив в ней условно

$\frac{\Delta E}{k} = 1$. Убедитесь в том, что равенство температур в областях 1 и 2 означает

равенство относительного числа возбужденных атомов.

Контрольные вопросы

1. Приведите примеры неравновесных взаимодействий.
2. Каковы особенности неравновесного теплообмена?
3. Что называется энтропией?
4. В чем заключается статистический смысл закона возрастания энтропии при неравновесном теплообмене в изолированной системе?
5. Что называется *микросостоянием*, *макросостоянием*, *термодинамической вероятностью*?
6. Запишите соотношение Больцмана, связывающее энтропию и вероятность.
7. Прокомментируйте полученные в заданиях 1 и 2 закономерности.

Автор выражает признательность доктору физ.-мат. наук, профессору Г.А.Розману (ПГПИ) за просмотр рукописи и критические замечания, которые были учтены при доработке статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Киттель Ч. Статистическая термодинамика, М., Наука, 1977, с. 39-66.
2. Эткинс П. Порядок и беспорядок в природе, М., Мир, 1987, с. 53-84.

Л.П. ФИЛИНА

О ФОТОХИМИЧЕСКОМ СМОГЕ

В настоящее время стали привычными названия таких опасных для природы и человека явлений как “озоновые дыры”, парниковый эффект, кислотные дожди [1]. Они имеют глобальный характер, возникают в результате антропогенного воздействия на атмосферу и связаны с изменением ее состава вследствие попадания больших количеств различных загрязняющих веществ, в частности, оксидов азота. Последние наряду с другими загрязнителями являются причиной еще одного очень неприятного атмосферного явления, дающего о себе знать в некоторых больших городах, - фотохимического смога [2-8].

Термин “смог” (“*smog*” – от англ. *smoke* – дым, *fog* – туман) означает сочетание газообразных и твердых примесей с туманом и аэрозольной дымкой. Известен смог лондонского типа, образующийся при высокой влажности в виде густого тумана с примесью частиц сажи и оксидов серы, причиной которого является сжигание угля и мазута. Фотохимический смог был впервые обнаружен в 1944 году в Лос-Анджелесе и получил название смог лос-анджелесского типа. Определение “фотохимический” в названии смога говорит о том, что при образовании его существенную роль играют фотохимические процессы, т.е. химические процессы, идущие под действием излучения, например, солнечного. Среди атмосферных реакций, происходящих под действием излучения, наиболее важной является фотохимическая диссоциация, в результате которой образуются свободные атомы и радикалы - незаряженные частицы, имеющие неспаренные электроны и поэтому очень реакционноспособные. К примеру, в верхних слоях атмосферы происходит фотодиссоциация молекул воды с образованием свободного атома водорода и гидроксильного радикала $\text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{H}\cdot + \cdot\text{OH}$.

Но вернемся к фотохимическому смогу. Из данных приведенных в [2-8], следует, что для возникновения такого явления помимо интенсивной солнечной радиации необходимо сочетание нескольких условий, а именно, низкая влажность, отсутствие ветра, способствующее застаиванию больших масс воздуха, и, что самое главное, наличие в нем высоких концентраций таких загрязнителей, как оксиды азота и углеводороды. Оксиды азота и несгоревшие или не полностью сгоревшие углеводороды попадают в атмосферу с выхлопными газами каждого из множества автомобилей, движущихся по улицам современных мегаполисов. Если при этом имеют место упомянутые погодные условия, то в воздухе происходят процессы, приво-