

ся, что среднее смещение  $\langle x \rangle$  частицы вдоль произвольного направления равно нулю. Это свидетельствует о полной хаотичности движения броуновских частиц. В то же время средняя величина квадрата смещения  $\langle x^2 \rangle$  пропорциональна времени  $t$  наблюдения над частицей:

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt, \quad (12.46)$$

здесь  $D$  — коэффициент диффузии броуновских частиц, который для шарообразной частицы равен:

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta a N_A}, \quad (12.47)$$

где  $N_A$  — число Авогадро,  $\eta$  — коэффициент вязкости жидкости,  $a$  — радиус частицы.

Из формул Эйнштейна видно, что смещение броуновских частиц определяется их размерами, а не природой частиц. Закономерности броуновского движения дают независимый метод экспериментального определения числа Авогадро. Такого рода опыты были проведены Ж. Перреном.

### Вопросы для повторения

1. В чем различие между обратимыми и необратимыми процессами? Почему все реальные процессы необратимы?
2. Начертите обратимый цикл Карно и выведите выражение для его термического коэффициента полезного действия
3. В чем состоит второй закон термодинамики? Чем он дополняет первое начало термодинамики?
4. Каково статистическое истолкование второго закона термодинамики и каковы пределы его применимости?
5. Что такое энтропия и свободная энергия?
6. Что называют квадратичной, абсолютной и относительной флуктуациями?
7. Каковы причины и основные особенности броуновского движения?

### Примеры решения задач

**Задача 12.1.** Какую работу совершают внешние силы в идеальной холодильной машине, работающей по обратному циклу Карно, для того, чтобы унести из холодильной камеры  $10^5$  Дж теплоты, если температура в камере 263 К, а температура охлаждающей воды 285 К?

Д а н о

$$\begin{aligned} Q_2 &= 10^5 \text{ Дж,} \\ T_2 &= 263 \text{ К,} \\ T_1 &= 285 \text{ К} \\ \hline A' &= ? \end{aligned}$$

Р е ш е н и е

Затраченную работу  $A'$  можно вычислить по формуле (12.7):

$$Q_2 = \frac{1-\eta}{\eta} \cdot A', \quad (a)$$

где  $\eta$  — коэффициент полезного действия прямого цикла Карно, равный

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Следовательно,

$$A' = Q_2 \frac{T_1 - T_2}{T_2}.$$

Производим вычисления в Международной системе единиц (СИ):

$$A' = \frac{10^6 \cdot 22}{263} \text{ Дж} = 8,35 \cdot 10^6 \text{ Дж}.$$

**Задача 12.2.** Кусок льда массой 0,1 кг, имевший первоначальную температуру 240 К, превращен в пар при температуре 373 К. Определить изменение энтропии, считая, что теплоемкости льда и воды не зависят от температуры. Давление атмосферное.

Удельные теплоемкости льда и воды равны, соответственно,  $1,8 \cdot 10^3 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$  и  $4,18 \cdot 10^3 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ , удельная теплота плавления льда  $3,35 \cdot 10^6 \text{ Дж}/\text{кг}$ , удельная теплота кипения воды  $2,26 \cdot 10^6 \text{ Дж}/\text{кг}$

Д а н о

Р е ш е н и е

$$\begin{aligned} M &= 0,1 \text{ кг}, \\ T_1 &= 240 \text{ К}, \\ T_2 &= 373 \text{ К}, \\ c_{\text{л}} &= 1,8 \cdot 10^3 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К}), \\ c_{\text{в}} &= 4,18 \cdot 10^3 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К}), \\ r_{\text{п}} &= 3,35 \cdot 10^6 \text{ Дж}/\text{кг}, \\ r_{\text{к}} &= 2,26 \cdot 10^6 \text{ Дж}/\text{кг} \end{aligned}$$

$\Delta S$  — ?

В общем случае изменение энтропии  $\Delta S$  выражается формулой

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T}.$$

Изменение энтропии при нагревании льда

$$\Delta S_1 = Mc_{\text{л}} \int_{T_1}^{T_0} \frac{dT}{T},$$

где  $T_0 = 273 \text{ К}$  — температура плавления льда и  $c_{\text{л}}$  — удельная теплоемкость льда.

После интегрирования получим

$$\Delta S_1 = \frac{Mc_{\text{л}}}{\lg e} [\lg T_0 - \lg T_1].$$

Плавление льда происходит при постоянной температуре  $T_0$ . Изменение энтропии при плавлении льда выразится так:

$$\Delta S_2 = \frac{Mr_{\text{п}}}{T_0},$$

где  $r_{\text{п}}$  — удельная теплота плавления льда

Изменение энтропии при нагревании воды до  $T_2 = 373 \text{ К}$  по аналогии с  $\Delta S_1$  будет

$$\Delta S_3 = \frac{Mc_{\text{в}}}{\lg e} [\lg T_2 - \lg T_0],$$

где  $c_{\text{в}}$  — удельная теплоемкость воды.

Изменение энтропии в процессе кипения при постоянной температуре  $T_2$

$$\Delta S_4 = \frac{Mr_{\text{к}}}{T_2},$$

где  $r_{\text{к}}$  — удельная теплота кипения воды.

Общее изменение энтропии при превращении льда в пар

$$\Delta S = \frac{M_{сл}}{\lg e} (\lg T_0 - \lg T_1) + \frac{Mr_{п}}{T_0} + \frac{M_{св}}{\lg e} (\lg T_2 - \lg T_0) + \frac{Mr_{к}}{T_2} .$$

Производим вычисления в Международной системе единиц (СИ):

$$\Delta S = \left[ \frac{0,1 \cdot 1,8 \cdot 10^8}{0,434} (\lg 273 - \lg 240) + \frac{0,1 \cdot 3,35 \cdot 10^5}{273} + \right. \\ \left. + \frac{0,1 \cdot 4,18 \cdot 10^8}{0,434} (\lg 373 - \lg 273) + \frac{0,1 \cdot 2,26 \cdot 10^6}{373} \right] \text{Дж/К} = 883 \text{ Дж/К} .$$