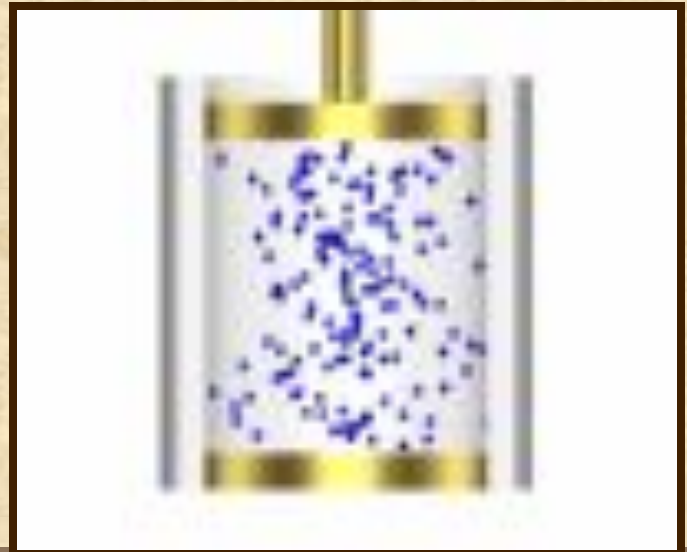
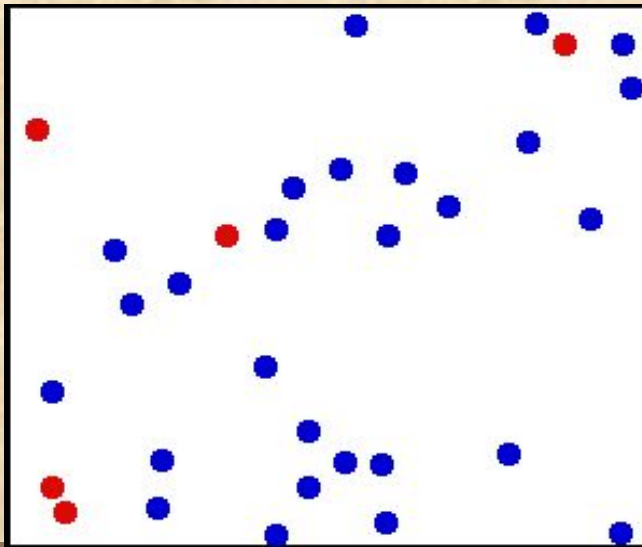


Термодинамика и статистическая физика



Лекция № 6

Энтропия и вероятность.

1. Статистический вес макросостояния.
2. Формула Больцмана для энтропии равновесного состояния.
3. Статистический характер закона возрастания энтропии. Флуктуации. Наиболее вероятное распределение системы по микросостояниям.

Элементы физической кинетики.

1. Процессы релаксации в газах. Роль столкновения частиц. Эффективное сечение. Средняя длина свободного пробега.

Статистический смысл энтропии

Посмотрим на энтропию с другой стороны. Более глубокий смысл энтропии вскрывается в статистической физике: энтропия связывается с термодинамической вероятностью состояния системы или статистическим весом.

Термодинамическая вероятность

состояния системы - это число
способов, которыми может быть
реализовано данное состояние
макроскопической системы, или
число микросостояний,
осуществляющих данное
макросостояние (т.е. термодинами-
ческая вероятность не есть
вероятность в математическом
смысле).

Макросостояние – ЭТО СОСТОЯНИЕ
вещества, характеризуемое его

термодинамическими парамет-
рами (объемом, давлением,
температурой и т. д.) .

Состояние системы,
характеризуемое **состоянием**
каждой входящей в систему
молекулы, называют
микросостоянием.

Так как молекулы движутся хаотически, то имеется **много микросостояний**, соответствующих одному **макросостоянию**.

Обозначим Ω – **число микросостояний** соответствующее данному макросостоянию (как правило $\Omega \gg 1$).

Термодинамической вероятностью

или **статистическим весом** Ω

макросостояния – называется **число**

микросостояний, осуществляющих

данное макросостояние.

Термодинамической вероятностью

или статистическим весом Ω

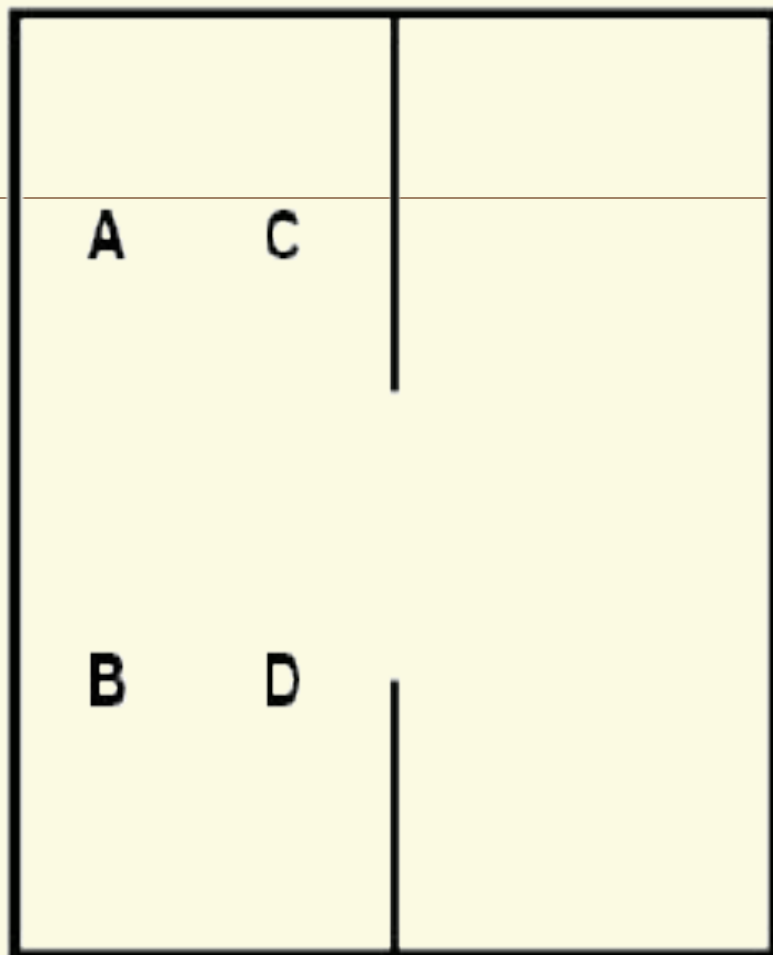
макросостояния — называется число перестановок одноименных элементов, при которых сохраняется данное макросостояние.

Термодинамическая вероятность Ω

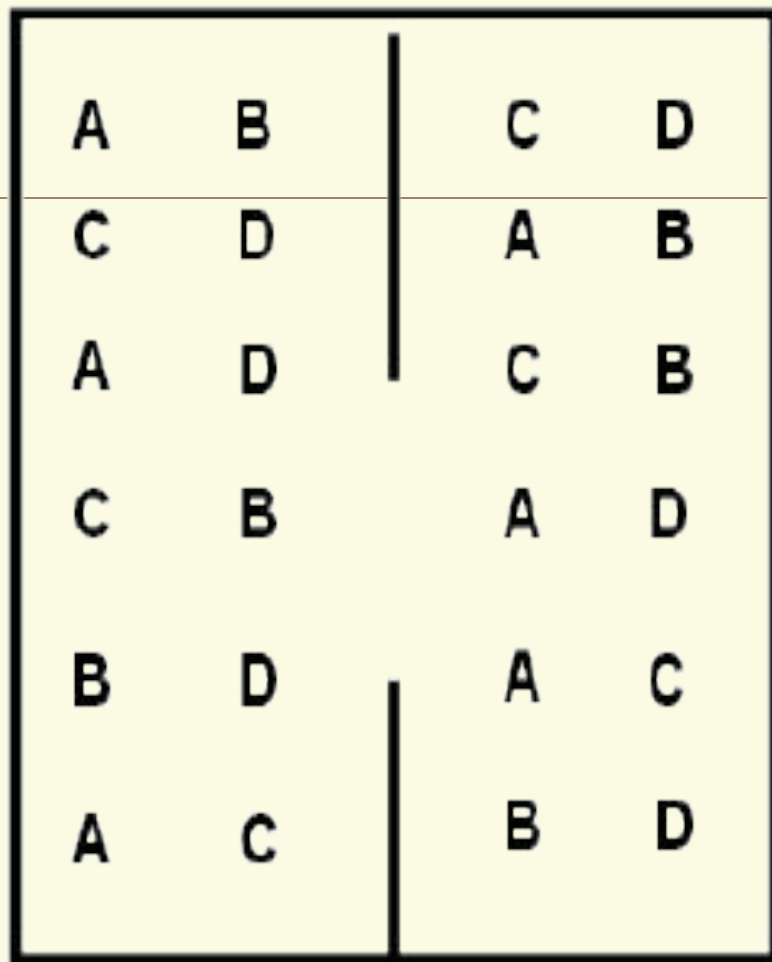
— максимальна, когда система находится **в равновесном состоянии**.

Чтобы пояснить понятие статистического веса (термодинамической вероятности), рассмотрим способы, которыми молекулы газа могут распределиться между двумя половинами сосуда.

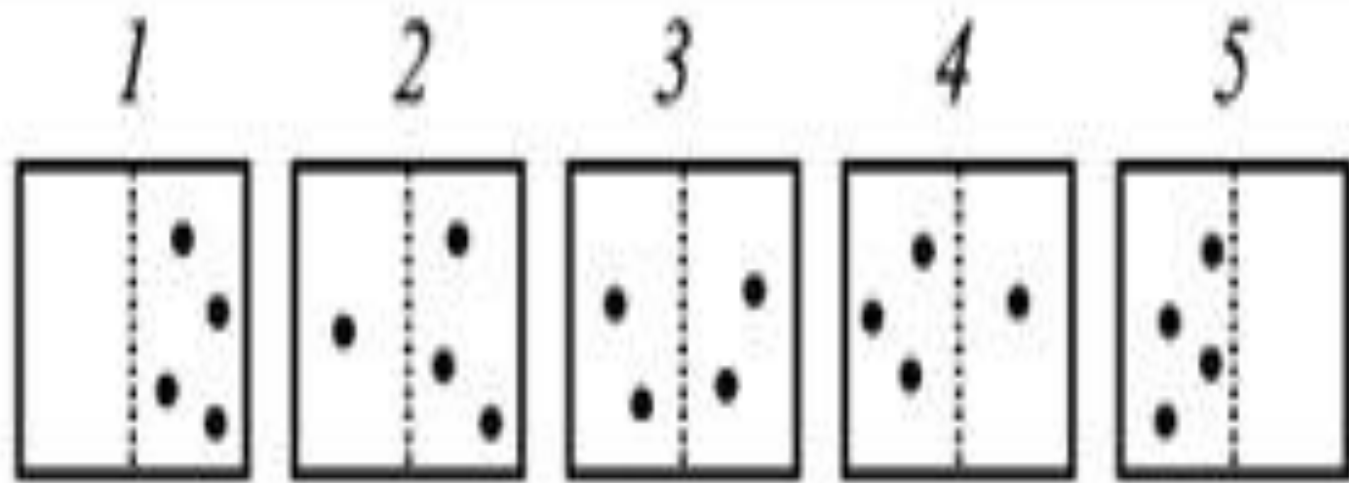
В начале сосуд разделен перегородкой и все молекулы собраны только в одной половине. Далее удаляется перегородка и изучается распространение газа в сосуде. Рассмотрим ситуацию с 4-мя молекулами.



Макросостояние (4,0)
Кол-во микросостояний: N=1



Макросостояние (2,2)
Кол-во микросостояний: N=6



Макросостояние: 0:4 1:3 2:2 3:1 4:0

Термодинамическая
вероятность, Ω 1 4 6 4 1

Математическая веро-
ятность состояния, P : 1/16 4/16 6/16 4/16 1/16

| Состояние | | Способы реализации состояния | | Число способов реализации данного состояния (Ω) |
|------------------------|----------------------|--|--|--|
| число молекул слева | число молекул справа | номера молекул, находящихся слева | номера молекул, находящихся справа | |
| 0 | 4 | — | 1, 2, 3, 4 | 1 |
| 1 | 3 | 1 2 3 4 | 2, 3, 4 1, 3, 4 1, 2, 4 1, 2, 3 | 4 |
| 2 | 2 | 1,2 1,3 1,4 2,3 2,4 3,4 | 3,4 2,4 2,3 1,4 1,3 1,2 | 6 |
| 3 | 1 | 1, 2, 3 1, 2, 4 1,3,4 2, 3, 4 | 4 3 2 1 | 4 |
| 4 | 0 | 1, 2, 3, 4 | — | 1 |
| Всего состояний | | | | $2^4 = 16$ |

Аналогичная ситуация при числе молекул 24

| Число молекул | | Ω | Вероятность математическая |
|---------------|--------|----------|----------------------------|
| слева | справа | | |
| 0 | 24 | 1 | $6 \cdot 10^{-7}$ |
| 1 | 23 | 24 | $1,4 \cdot 10^{-6}$ |
| 2 | 22 | 276 | $1,6 \cdot 10^{-5}$ |
| 3 | 21 | 2024 | $1,2 \cdot 10^{-4}$ |
| 4 | 20 | 10626 | $6,3 \cdot 10^{-4}$ |
| 5 | 19 | 42504 | $2,5 \cdot 10^{-3}$ |
| 6 | 18 | 134596 | $8 \cdot 10^{-3}$ |
| 7 | 17 | 346104 | $2 \cdot 10^{-2}$ |
| 8 | 16 | 735471 | $4,4 \cdot 10^{-2}$ |
| 9 | 15 | 1307504 | $7,8 \cdot 10^{-2}$ |
| 10 | 14 | 1961256 | 0,117 |
| 11 | 13 | 2493144 | 0,149 |
| 12 | 12 | 2704156 | 0,161 |
| 13... | 11 | 2496144 | 0,149 |
| 23 | 1 | 24 | $1,4 \cdot 10^{-6}$ |
| 24 | 0 | 1 | $6 \cdot 10^{-7}$ |

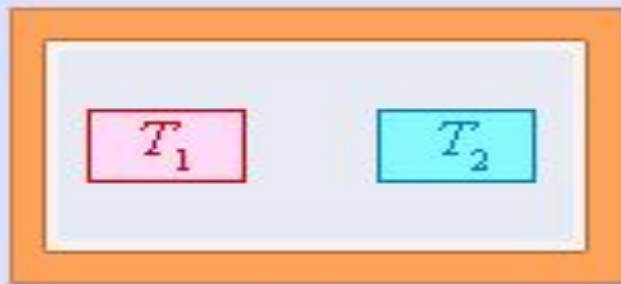
Всего $2^{23} = 16777216$ способов

Обратный процесс, в результате которого газ самопроизвольно собрался бы в одной из половин сосуда, невозможен. Это обусловлено тем, что вероятность состояния, при котором молекулы газа распределены поровну между обеими половинами сосуда, очень велика, а вероятность состояния, при котором все молекулы газа находились бы в одной из половин сосуда, практически равна нулю.

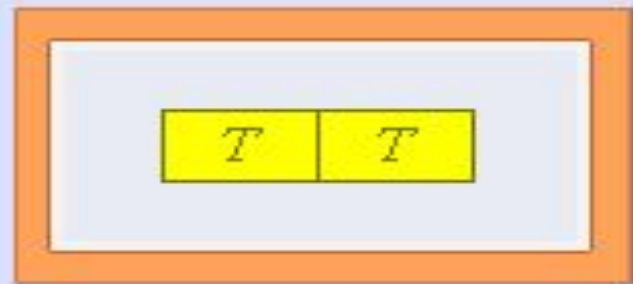
Из сказанного следует, что для того чтобы определить, какие процессы могут протекать в изолированной термодинамической системе, нужно знать вероятность различных состояний этой системы. Величина, которая служит для характеристики вероятности состояний, получила название энтропии. Эта величина является, подобно внутренней энергии, функцией состояния системы.

Изолированная система будет **самопроизвольно** переходить из **менее вероятных** в **более вероятные** состояния либо преимущественно находиться в состоянии, **вероятность которого максимальна**.

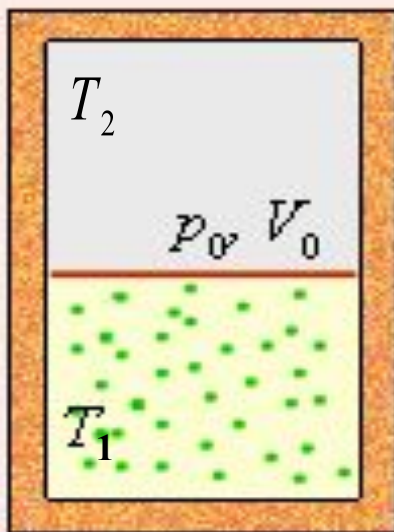
Для того, чтобы определить, какие процессы могут протекать в изолированной термодинамической системе, нужно знать **вероятность различных состояний системы**.



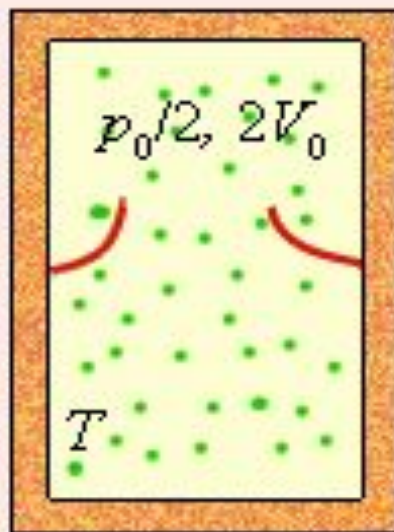
(a)



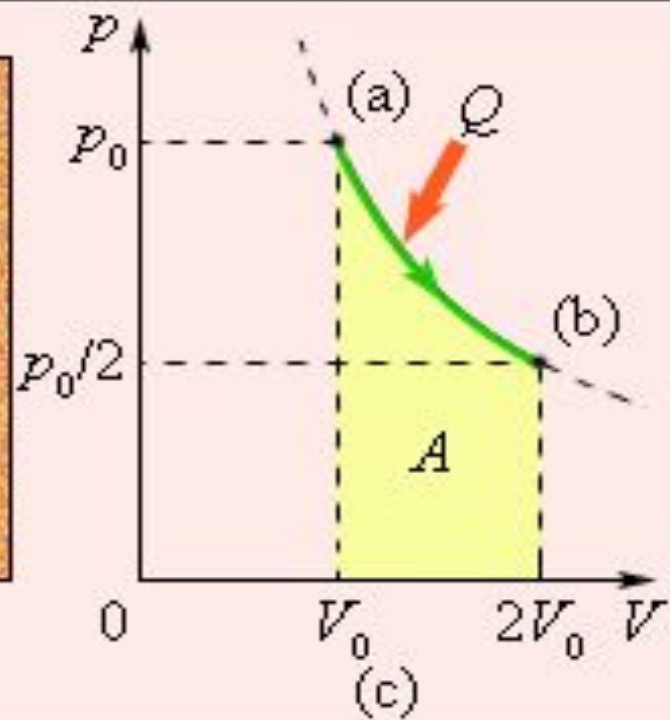
(b)



(a)



(b)



(c)

Статистический вес Ω обычно
выражается **огромными числами**.

Так, например, для **одного моля**
кислорода при атмосферном
давлении и комнатной
температуре:

$$\Omega = 10^{6,5 \cdot 10^{24}}$$

В основе статистической физики

лежит предположение о том, что все микросостояния данной термодинамической системы равновероятны.

Отсюда следует, что **вероятность макросостояния пропорциональна его статистическому весу Ω** .

Утверждение о равновероятности всех микросостояний носит название эргодической гипотезы.

Эргодическая гипотеза заключается в утверждении, что все микросостояния данной термодинамической системы равновероятны. Следовательно, вероятность макросостояния пропорциональна его статистическому весу.

Использовать статистический вес в качестве величины определяющей вероятность состояния неудобно, так как он не аддитивен.

Разобьём данную систему на две не взаимодействующие подсистемы.

Предположим, что эти подсистемы находятся в состояниях с весами Ω_1 и Ω_2 . Каждое из Ω_1 микросостояний первой подсистемы может реализовываться совместно с каждым из Ω_2 микросостояний второй подсистемы. Всего возможно $\Omega_1\Omega_2$ различных **комбинаций микросостояний подсистем**, каждая из которых является **микросостоянием системы**. То есть статистический вес состояния системы равен $\Omega = \Omega_1\Omega_2$. Т.е. **статистический вес не аддитивен**.

Но оказывается **свойством аддитивности** обладает **логарифм статистического веса**. А иметь дело с аддитивными величинами много проще и удобнее. *Аддитивной величиной является логарифм Ω :*

$$\ln \Omega = \ln \Omega_1 \Omega_2 \dots \Omega_n = \ln \Omega_1 + \ln \Omega_2 + \dots = \sum_{i=1}^n \ln \Omega_i$$

В связи с этим в качестве
характеристики **вероятности**

состояния системы принимается
величина:

$$\sigma = \ln \Omega$$

называемая **энтропией системы**.

Определенная так энтропия
используется в **теоретической**
физике, где обычно не приходится
иметь дело с числовыми значениями
величин.

В **экспериментальной физике** от величины σ переходят к величине

$S = k\sigma$, которая также называется **энтропией**:

$$S = k \ln \Omega$$

Для **одного моля кислорода** при комнатной температуре и атмосферном давлении указанному ранее значению соответствует

$$\sigma = 1,5 \cdot 10^{25}; S = 207 \text{ Дж} / \text{К}$$

Согласно Больцману, энтропия системы и термодинамическая вероятность связаны между собой следующим образом (формула Больцмана):

$$S = k \ln \Omega$$

$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$; где k - постоянная Больцмана.

В состоянии равновесия в термодинамике и вероятность максимальна и энтропия максимальна.

Из этого можно сделать вывод, что между ними существует связь.

Энтропия S – аддитивная величина:

$$S = \sum_{i=1}^n S_i$$
, т.е. она равна сумме энтропий тел, входящих в систему.

Связь между S и Ω позволяет
несколько иначе

сформулировать *второе*

начало термодинамики:

всякий процесс в природе

протекает так, что **система**

переходит **в состояние**

вероятность которого больше.

Второе начало надо понимать так, что если система находится в каком-то состоянии с данной энтропией, то с подавляющей вероятностью следует, что она перейдёт в состояние с большей энтропией, т.е. что наиболее вероятным изменением энтропии является ее возрастание.

Этот закон возрастания энтропии оправдывается практически с абсолютной достоверностью.

Второе начало термодинамики есть статистический

закон, согласно которому отступления от термодинамического равновесия –

флуктуации – не только

возможны, но и **неизбежны**.

Энтропия – вероятностная статистическая величина. Утверждение о возрастании энтропии потеряло свою категоричность. Её увеличение вероятно, но не исключаются флуктуации.

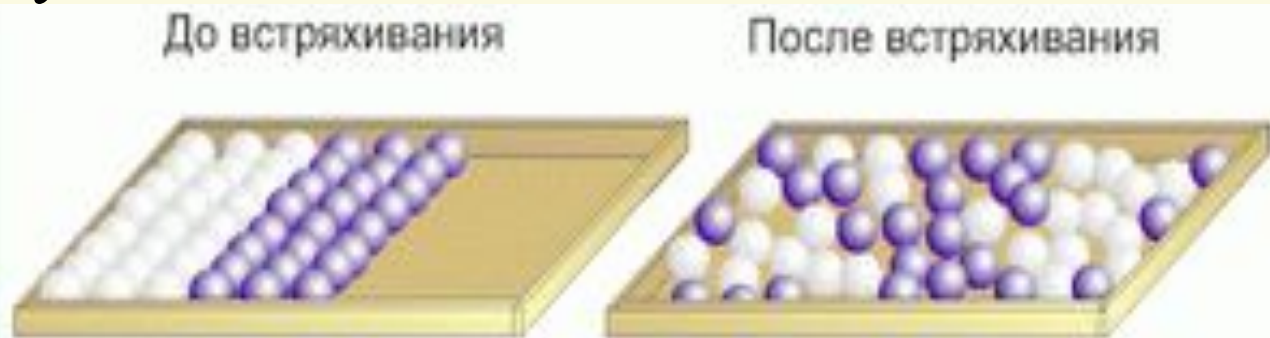
Случайные **отклонения** значений какой-то физической величины x от её **среднего значения** $\langle x \rangle$ называют флуктуациями этой величины:

$$\Delta x = x - \langle x \rangle$$

Энтропия выступает, как мера
беспорядочности, хаотичности состояния.

Например, в ящике сиреневые и белые шары.
Они порознь, есть порядок и Ω невелика. После встряхивания – шары перемещаются и Ω – увеличивается и энтропия тоже увеличивается.

И сколько бы не встряхивать потом ящик, никогда сиреневые шары не соберутся у одной стенки, а белые у другой, хотя эта вероятность не равна нулю.



Клаузиус в 1867 г. выдвинул гипотезу о тепловой смерти Вселенной.

Л. Больцман один из первых опроверг эту гипотезу и показал, что закон возрастания энтропии – статистический закон, т.е. возможны отклонения.

Российские физики Я.Б. Зельдович и И.Д. Новиков, так же опровергли эту теорию, и показали, что Р. Клаузиус не учел, что **Вселенная не стационарна** и в будущем не перейдет к одному состоянию, так как она **эволюционирует**, остается **не статичной**.

Энтропия системы – максимальна, при достижении замкнутой системой равновесного состояния.

При стремлении температуры к абсолютному нулю ($T = 0 \text{ К}$) уменьшается хаотичность системы. В пределе всякое тело будет находиться в состоянии, статистический вес которого равен единице ($\Omega = 1$).

$$S = k \ln \Omega, \text{ если } \Omega = 1, \text{ то}$$

$$S_{T=0} = k \ln 1 = 0$$

Вывод: энтропия любого тела стремится к нулю при стремлении к нулю температуры: $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$. Это утверждение называется **теоремой Нернста** или третьим началом термодинамики.

Принцип Нернста был развит Планком, предположившим, что при абсолютном нуле температуры энергия системы минимальна (но не равна нулю).

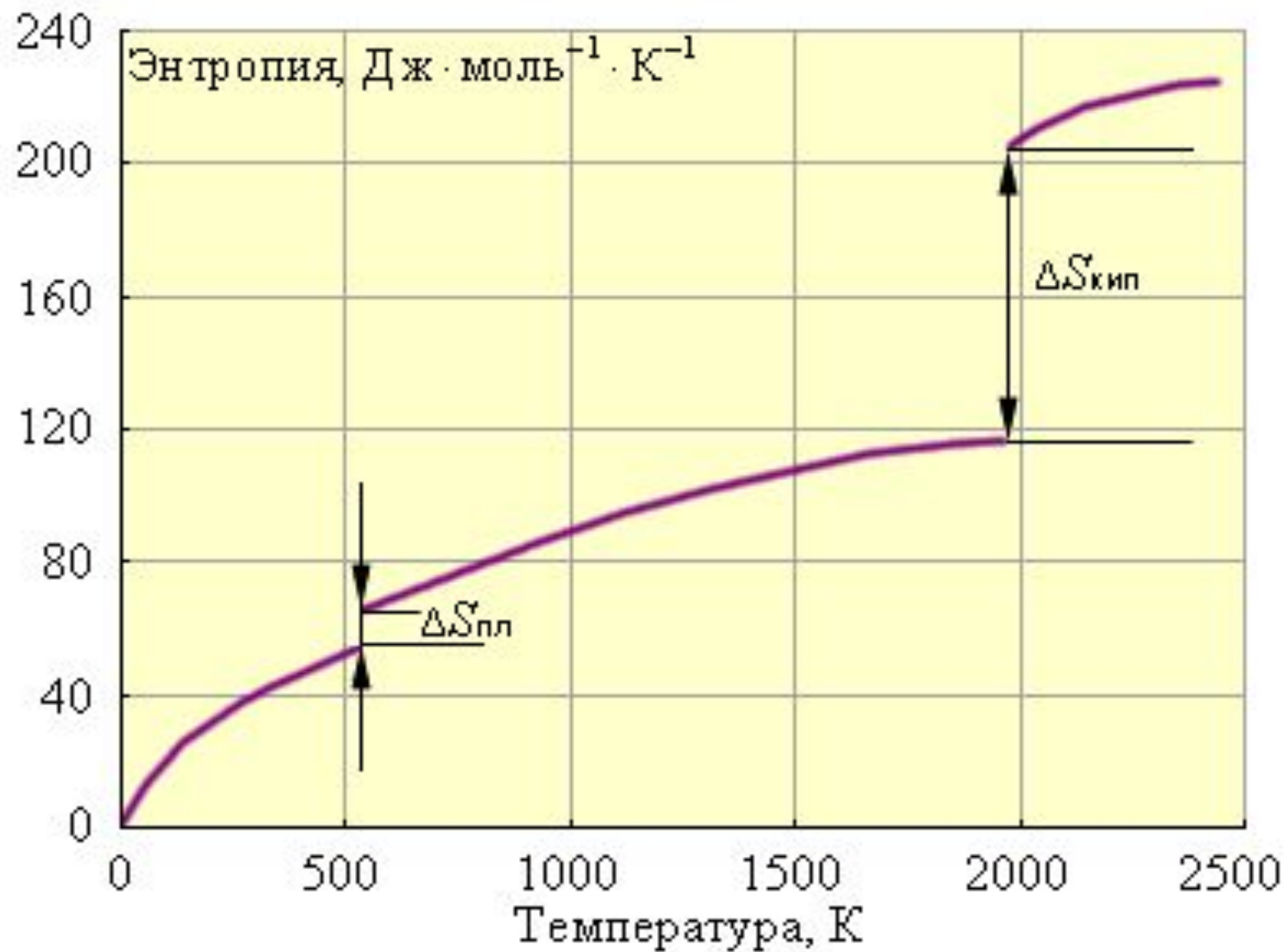
Тогда можно считать, что при абсолютном нуле система имеет одно квантовое состояние:

$$S_{T=0} = 0,$$

$$S = k \ln \Omega, \text{ а } \Omega = 1, \text{ то}$$

$$S_{T=0} = k \ln 1 = 0$$

значит термодинамическая вероятность Ω при $T = 0$ К должна быть равна единице, что недостижимо (принцип недостижимости абсолютного нуля температур)



Основные свойства энтропии:

1. Энтропия является функцией состояния.
2. Для вычисления энтропии системы в данном состоянии относительно какого-нибудь состояния, принятого за нулевое, нужно вычислить значение $S = \int \frac{\delta Q}{T}$ при обратимом процессе.
3. Энтропия изолированной системы остаётся постоянной, если система претерпевает обратимое изменение состояния.
4. Энтропия изолированной системы, необратимо изменяющей своё состояние, возрастает.

5. Максимальное значение энтропии соответствует равновесное состояние.

6. Энтропия непосредственно связана с вероятностью: $S = k \ln \Omega$. Возрастание энтропии системы при необратимом изменении её состояния означает, что система переходит из менее вероятного в более вероятное состояние. Энтропия является мерой беспорядка системы. Состояния с большим беспорядком характеризуются большей термодинамической вероятностью, чем более упорядоченное состояние.



Уве Бремер
«Возрастающая энтропия»

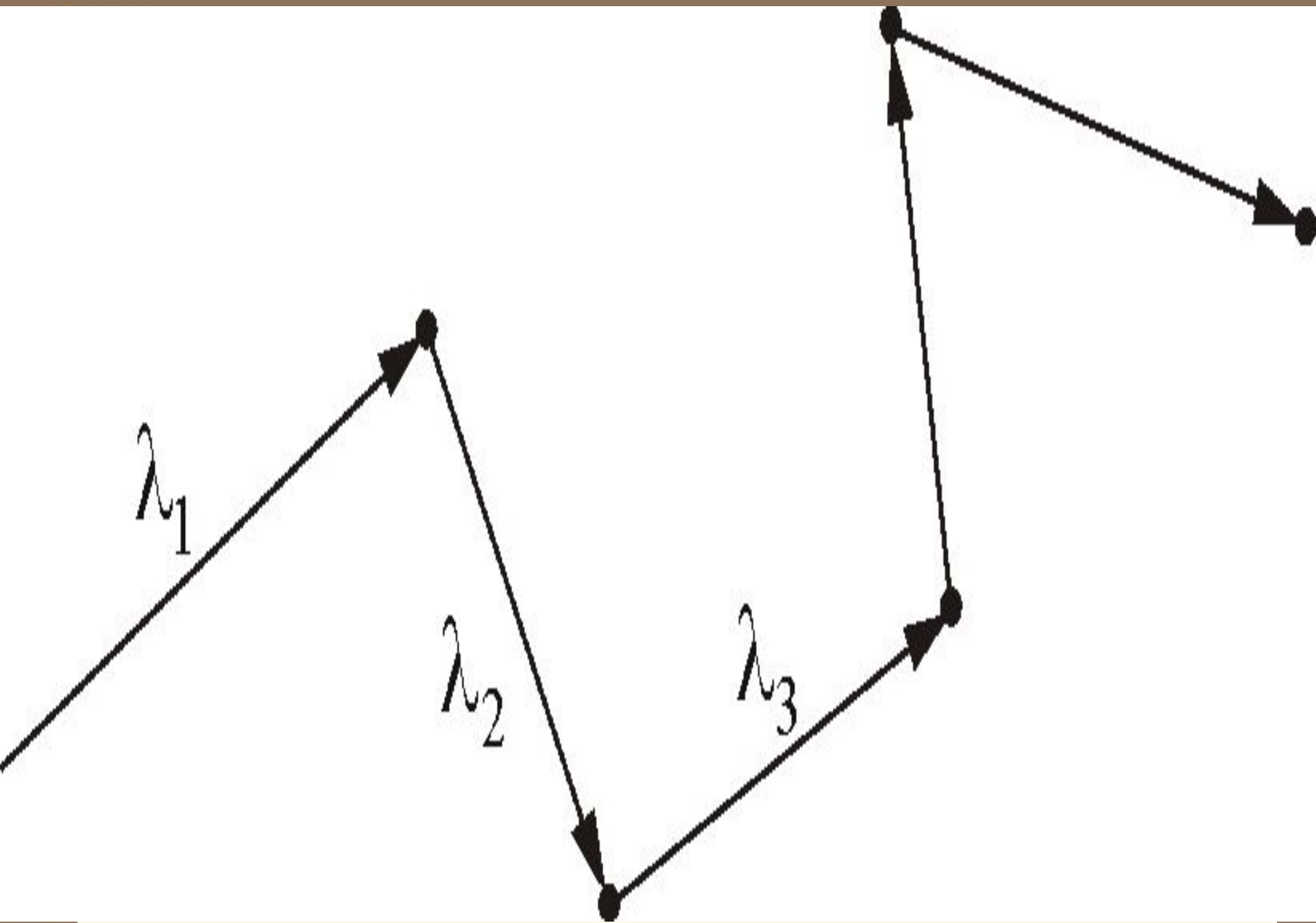


Виктор Бурмин
«Энтропия в пространстве не
ограниченная во времени»

Далеко **не всегда** система находится в состоянии **термодинамического равновесия**. Если температура системы в разных точках неодинакова, то нельзя приписать системе определённое значение температуры. В этом случае состояние называется **неравновесным**. Процесс перехода системы из неравновесного состояния в равновесное называется процессом релаксации. За время релаксации принимают время, за которое первоначальное отклонение какой-либо величины от равновесного значения уменьшается в e раз ($e = 2,7$).

Явления переноса в газах

Молекулы в газе движутся со скоростью звука, с такой же скоростью движется пуля. Однако, находясь в противоположном конце комнаты, запах разлитой пахучей жидкости мы почувствуем через сравнительно большой промежуток времени. Это происходит потому, что молекулы движутся хаотически, сталкиваются друг с другом, траектория движения у них ломанная.



Число столкновений и средняя длина свободного пробега молекул в газах

Обозначим λ – длина свободного пробега молекулы.

Медленность явлений переноса, например диффузии ароматических веществ – «распространение запаха», – при относительно высокой скорости теплового движения молекул

($\cong 10^2 - 10^3$ м/с)

объясняется

столкновениями молекул.

Расстояние, проходимое молекулой в среднем без столкновений, называется *средней длиной свободного пробега*:

$$\langle \lambda \rangle = v_{\text{ср}} \tau,$$

$v_{\text{ср}}$ – средняя скорость теплового движения, τ – среднее время между двумя столкновениями.

$\langle \lambda \rangle$ – средняя длина свободного пробега.

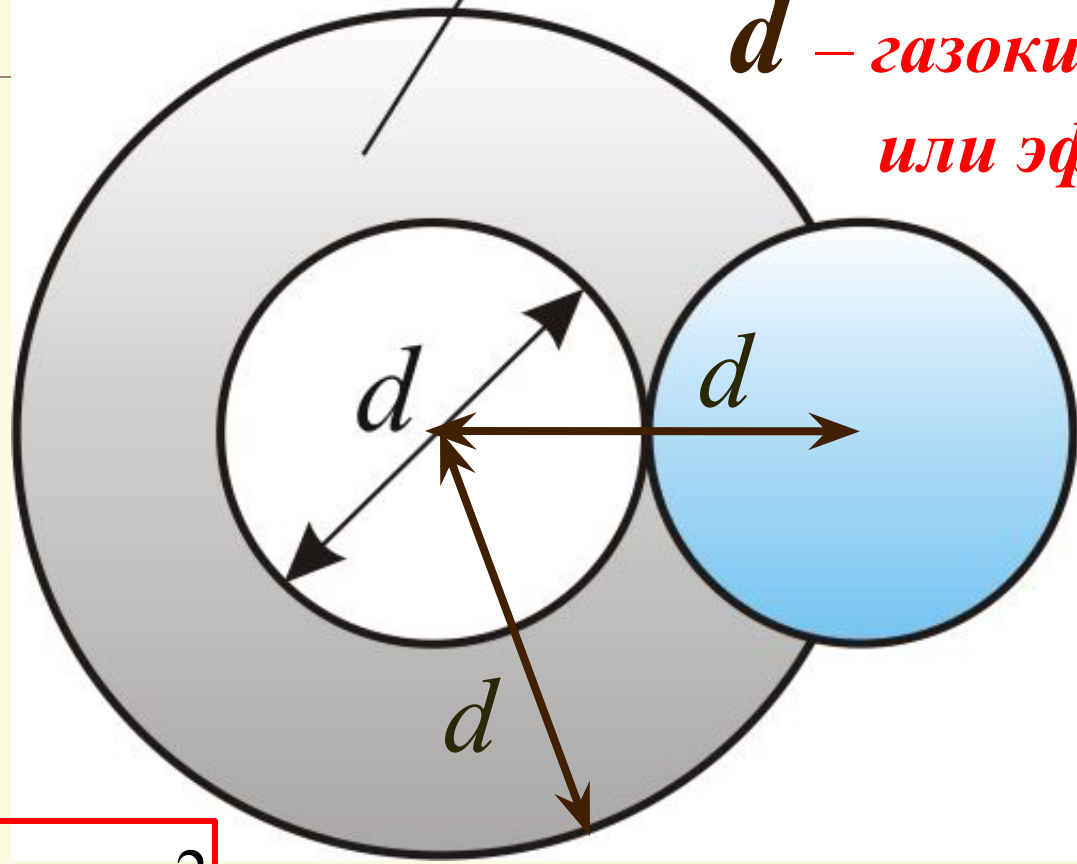
Модель идеального газа – твёрдые шарики одного диаметра, взаимодействующие между собой только при столкновении.

Обозначим σ – эффективное сечение молекулы – полное поперечное сечение рассеяния, характеризующее столкновение между двумя молекулами .

$\sigma_{\text{эф.}}$

– эффективное сечение молекулы

d – газокинетический или эффективный диаметр молекулы



$\sigma = \pi d^2$

– площадь в которую не может проникнуть центр любой другой молекулы.

За одну секунду молекула проходит путь, равный **средней** арифметической **$\langle v \rangle$** скорости.

За ту же **секунду** молекула претерпевает ν **СТОЛКНОВЕНИЙ**.

$$\langle \lambda \rangle = \frac{\langle v \rangle}{\nu}$$

Подсчитаем число столкновений ν .

Вероятность столкновения трех и более молекул бесконечно мала. Предположим, что **все молекулы застыли, кроме одной.** Её **траектория** будет представлять собой **ломаную линию.** **Столкновения** будут только с теми молекулами, **центры которых лежат внутри цилиндра радиусом d .**

Путь, который пройдет молекула за одну секунду, равен длине цилиндра

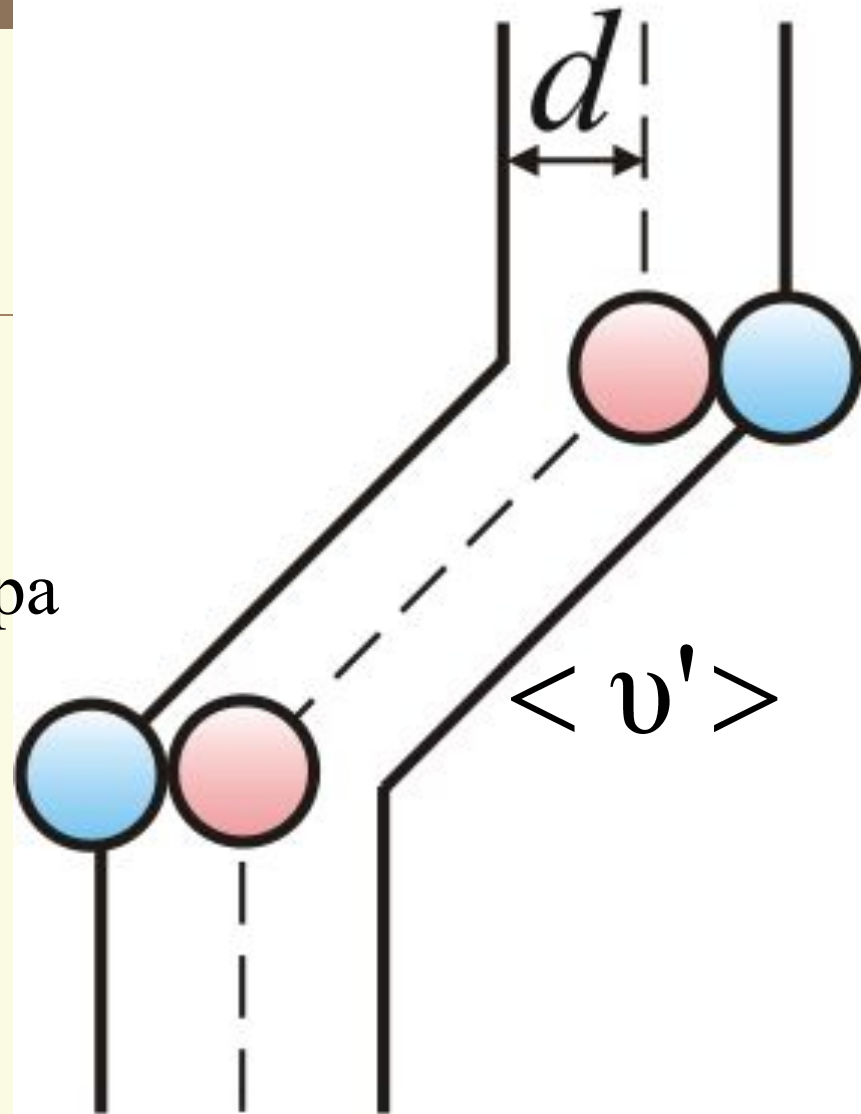
$$\langle v' \rangle$$

$\langle v' \rangle \sigma$ - объём цилиндра

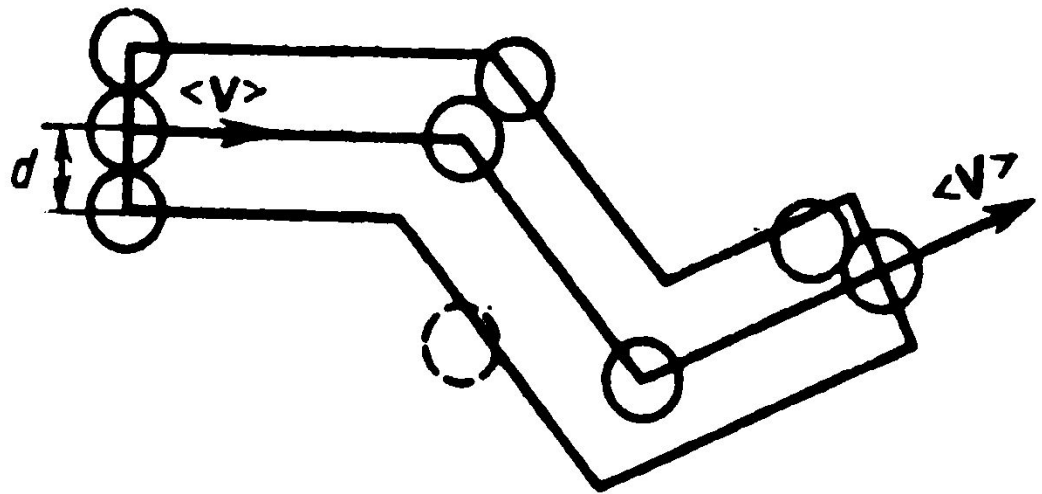
n - число молекул в единице объёма

среднее число столкновений в одну секунду:

$$v = \pi d^2 \langle v' \rangle n$$



На самом деле, *все молекулы движутся* (и в сторону и навстречу друг другу), поэтому *число соударений определяется средней скоростью движения молекул относительно друг друга* $\langle v \rangle$.



По закону сложения случайных величин:

$$\langle v' \rangle = \sqrt{\langle v^2 \rangle + \langle v^2 \rangle} = \sqrt{2 \langle v^2 \rangle} = \langle v \rangle \sqrt{2}$$

Так как $\langle \lambda \rangle = \frac{\langle v \rangle}{v}$ - средняя длина
свободного пробега

Тогда:

$$\langle \lambda \rangle = \frac{1}{\sqrt{2n\pi d^2}} = \frac{1}{\sqrt{2n\sigma}}$$

Из уравнения состояния идеального
газа выразим n через давление P и
температуру T

Так как $P = nkT$,

то есть $n = \frac{P}{kT}$, тогда

$$\langle \lambda \rangle = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 P} = \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma P}$$

Таким образом, при заданной температуре,
средняя длина свободного пробега обратно
пропорциональна давлению P :

$$\langle \lambda \rangle \sim \frac{1}{P}$$

Например: $d = 3 \text{ \AA} = 3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$,

$P = 1 \text{ атм.} = 10^5 \text{ Па}$, $T = 300 \text{ К}$,

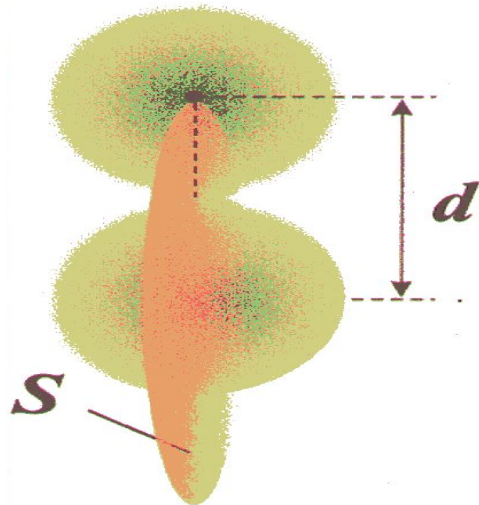
а, т.к. $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} = 10^3 \text{ м/с}$

$$\langle \lambda \rangle = 10^{-7} \text{ м}$$

Число столкновений:

$$v = \frac{10^3}{10^{-7}} = 10^{10}$$

Среднее число соударений Средняя длина свободного пробега молекул

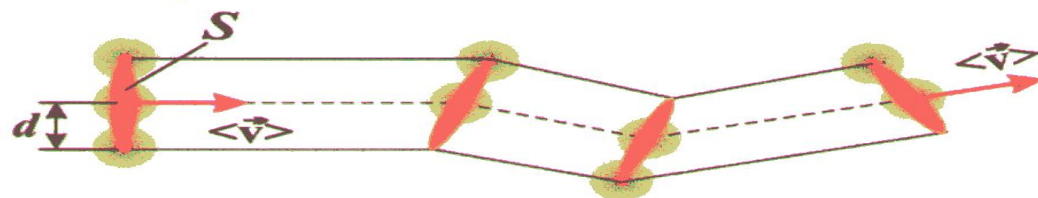


Эффективный диаметр молекулы d - кратчайшее расстояние между центрами взаимодействующих молекул

$$S = \pi d^2$$

эффективное сечение

Среднее число соударений молекулы в единицу времени



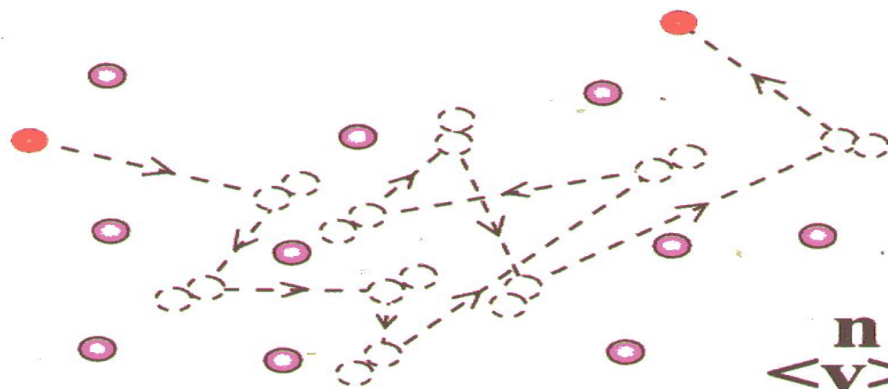
$$\langle Z \rangle = \frac{\langle N \rangle}{t}$$

$$\langle Z \rangle = \sqrt{2} \pi d^2 n \langle v \rangle$$

Средняя длина свободного пробега молекулы

$$\langle \lambda \rangle = \frac{\langle v \rangle}{\langle Z \rangle}$$

$$\langle \lambda \rangle = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n}$$



n - концентрация газа
 $\langle v \rangle$ - средняя скорость молекул



Лекция закончена