Лекция № 13

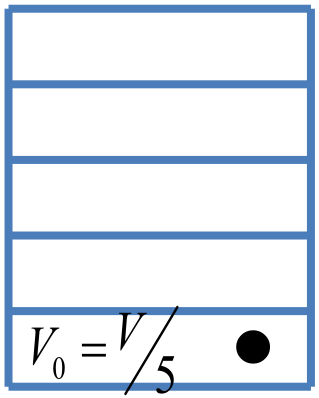
1. Энтропия и вероятность
2. Элементы физической кинетики

***Статистический характер необратимых процессов*.**

При переходе в состояние термодинамического равновесия энтропия системы растет, достигая тах при термодинамическом равновесии, после чего все процессы прекращаются. В чем физическая причина самопроизвольного увеличения энтропии? Покажем, что система стремится к состоянию термодинами-ческого равновесия, потому что оно является наиболее вероятным.

Движение отдельных молекул подчиняется законам механики, и их движение обратимо. А вот совокупность из N таких частиц (при большом N) способна только к необратимым изменениям.

Рассмотрим объем V. Для примера разделим его на 5 равных частей $V_0 = \frac{V}{5}$ ***. В нижнем объеме находится молекула. Она участвует в беспорядочном движении вместе с другими молекулами. Она покидает этот объем и может оказаться в любом из пяти объемов.***



Вероятность обнаружить ее в нижнем объеме $w = 1/5$ ***. Это сравнительно большое число, поэтому процесс движения одной молекулы можно считать обратимым.***

Если взять две молекулы, то вероятность их одновременного возвращения в нижний объем:

$$w = \frac{1}{5} \cdot \frac{1}{5} = \left(\frac{1}{5}\right)^2$$

$$w = \frac{1}{5}\cdot\frac{1}{5} = \frac{1}{25} = \left(\frac{1}{5}\right)^2$$

А если N молекул : $w = \left(\frac{1}{5}\right)^N$ ***- и процесс движения становится все менее обратимым. Это связано с огромным числом молекул. Данный пример можно отнести к процессу диффузии одного газа в другой. Поэтому диффузию можно считать вполне необратимым процессом, хотя чисто принципиально самопроизвольный обратимый процесс возможен. Но его вероятность так мала, что его можно считать необратимым.***

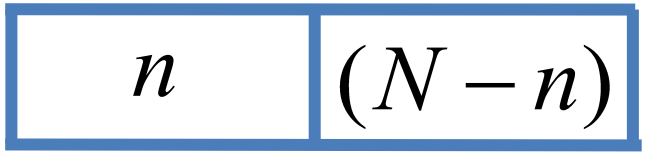
Рассмотренные рассуждения относятся и к теплопроводности: столь же маловероятен самопроизвольный переход тепла от менее нагретого тела к более нагретому.

Во всех подобных случаях сам собой происходит переход к равновесному состоянию, вероятность которого велика. Обратный переход к неравновесному состоянию практически никогда не происходит, потому что его вероятность очень мала.

В связи со сказанным возникает необходимость определить вероятность состояния.

Статистический вес макросостояния

Рассмотрим закрытый сосуд с объемом V , в котором находятся N тождественных молекул идеального газа. Разобьем объем на 2 равные части V_1 и V_2.



$$V_1 = V_2 = V/2$$

При статистическом (грубом) описании состояния газа будем считать положение молекул известным, если указано, в какой ячейке молекула находится. Тогда состояние газа можно характеризовать:

а) указанием количества молекул и их номеров в каждой ячейке; состояние, описанное таким образом, называется микросостоянием, при этом всякое перемещение молекул внутри ячейки не меняет микросостояния.

б) указанием одного лишь количества молекул в ячейке; состояние, описанное таким образом, называется ***макросостоянием.***

Если все молекулы ***тождественны****, то с* ***макроскопической*** *точки зрения не имеет значение, какие именно молекулы находятся в той или иной ячейке.* ***Макросостояние*** *определяется только* ***числом молекул*** *в каждой ячейке.*

Каждое ***макросостояние*** *может быть осуществлено несколькими способами, каждому из которых соответствует несколько* ***микросостояний.***

Пусть N=4. Каждой молекуле присвоим номер

1, 2, 3, 4.

Рассмотрим все макросостояния и все способы их реализации.

макросостояния ***микросостояния***

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		$2^4 = 16$

Макросостояние 2-2 имеет наибольшее число способов реализации (6)

Аналогичная ситуация при числе молекул 24

Число молекул		Ω Число реализац.	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 $2^{24} = 16777216$ способов			

Из таблиц видно, что наибольшее число способов размещения соответствует состоянию, где слева и справа одинаковое число молекул – это равновесное состояние.

Число способов, которыми можно осуществить данное макросостояние, называется статистическим весом или термодинамической вероятностью - Ω .

Если в сосуде N ***молекул и они пронумерованы, то между двумя половинками сосуда их можно разместить*** 2^N ***способами. Из этого общего числа размещений найдем число размещений*** Ω ***, при которых в одной половине находится*** n ***молекул, а в другой*** $(N-n)$ ***молекул. Из комбинаторики следует:***

$$\Omega = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

$n!$ ***- n факториал,*** $0! = 1$ ***, а, например,*** $3! = 1 \cdot 2 \cdot 3 = 6$

Легко убедиться, что при любом N:

$\Omega = max$ ***при*** $\eta = N/2$ ***, когда система находится в равновесном состоянии.***

Термодинамическая вероятность не есть вероятность в математическом смысле (обычно Ω >> 1). Но статистический вес Ω ***и вероятность данного состояния*** w $(w < 1)$ ***связаны между собой:***

$$w = \frac{\Omega}{2^N}$$

где 2^N ***- общее число микросостояний, (когда сосуд разбит на две ячейки).***

Суть полученного результата: вероятность равновесного состояния является наибольшей .

Отсюда вытекает еще одно определение равновесного состояния изолированной системы: равновесное состояние – это состояние, статистический вес которого максимален.

Формула Больцмана для энтропии

Посмотрим на энтропию с другой стороны. Оказывается, более глубокий смысл энтропии вскрывается в статистической физике: энтропия связана с термодинамической вероятностью состояния системы или статистическим весом.

В термодинамике было показано, что в реальных процессах (они необратимы) энтропия растет и в равновесном состоянии $S = max$ *. Только что было показано, что в этом состоянии и* $\Omega = max$ *. Возникло желание связать эти две величины.*

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

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

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

Энтропия S – аддитивная величина:

$$S = \sum_{i=1}^{n} S_i$$

т.е. она равна сумме энтропий тел, входящих в систему.

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

$$S = k \ln \Omega$$

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

Связь между S и Ω позволяет несколько иначе сформулировать второе начало термодинамики, учтя, что всякий процесс в природе протекает так, что система переходит в состояние, вероятность которого больше (это направление развития процесса), получим следующую формулировку второго начала:

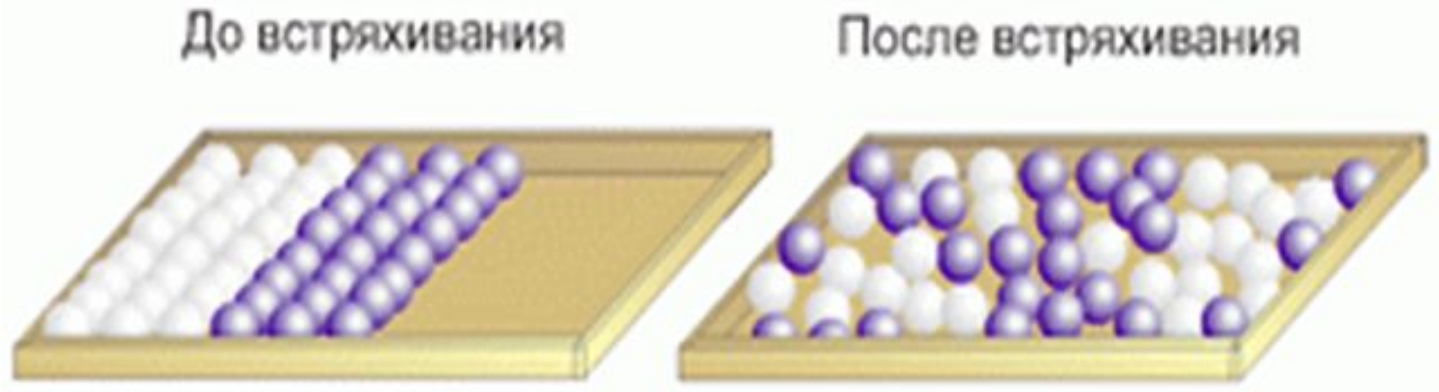
С подавляющей вероятностью всякая изолированная система переходит в состояние с большей энтропией, то есть наиболее вероятным изменением энтропии является ее возрастание.

Т.о. второе начало – статистический закон. Он тем точнее соблюдается, чем больше размеры системы. Для систем, состоящих из громадного числа частиц, наиболее вероятное направление процесса является практически абсолютно неизбежным, а процессы, самопроизвольно выводящие систему из состояния равновесия, практически невозможны.

Иллюстрация

Например, в ящике сиреневые и белые шары. Когда они разделены, Ω =1. После встряхивания – шары перемешиваются, Ω резко 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 строго эта вероятность не равна нулю.



Статистический характер второго начала накладывает ограничения на его применимость

Флуктуации.

Всякие случайные явления сопровождаются флуктуациями.

Флуктуациями ***называют случайные отклонения значений какой-либо физической величины x от её среднего значения $\langle x \rangle$:***

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

Энтропия – вероятностная статистическая величина. Её увеличение вероятно, но не исключаются флуктуации. Для не очень больших систем флуктуации отнюдь не маловероятны, а наоборот, вполне закономерны. Таким образом, действие второго начала нельзя распространять на микросистемы (системы из небольшого числа частиц.)

Клаузиус применил второе начало ко всей Вселенной и выдвинул гипотезу о тепловой смерти Вселенной. Эта гипотеза неправомерна, так как второе начало термодинамики применимо лишь к изолированной системе конечных масштабов. Вселенная же существует неограниченно во времени и пространстве и непрерывно эволюционирует. Более того, наблюдаемая Вселенная – лишь малая ее часть (существуют скрытые от нас темная энергия и темная материя).

Нельзя также применять второе начало термодинамики и к живым системам, так как они принципиально являются открытыми системами.

При стремлении температуры к абсолютному нулю (Т= 0 К) уменьшается хаотичность системы.

На основе обобщения опытных данных Нернст сформулировал Третье начало термодинамики: при приближении к абсолютному нулю, $T \rightarrow 0$ энтропия S стремится к определенному конечному пределу S_0 , не зависящему от конечного состояния системы.

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:***

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

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

Можно показать, что из условия S = 0 следует недостижимость 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 при обратимом процессе.***

$$S = \int \frac{\delta Q}{T}$$

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 равновесному состоянию.

6. Энтропия непосредственно связана с вероятностью. 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 упорядоченные состояния.

ЭЛЕМЕНТЫ ФИЗИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Процессы релаксации

Если система не находится в термодинамическом равновесии, то она стремится к нему и в конечном счете переходит в состояние термодинамического равновесия.

Самопроизвольный процесс перехода системы в состояние т/д равновесия называется релаксацией, а время перехода – временем релаксации. Время релаксации относится к числу нечетко определенных понятий.

При нарушении равновесия в системе возникают процессы направленного переноса энергии (теплопроводность), вещества (диффузия) или импульса (вязкое трение). Все эти процессы необратимы и обусловлены хаотическим тепловым движением молекул.

Раздел физики, изучающий эти процессы, называется физической кинетикой. В общем случае рассмотрение таких процессов – дело очень сложное. Ситуация сильно упрощается в случае разреженных газов. Для таких газов выполняются следующие условия.

1. Большую часть времени каждая молекула находится далеко от других молекул и не взаимодействует с ними.

2. Рассматриваются попарные взаимодействия молекул, то есть взаимодействия двух молекул.

3. Среднее расстояние между молекулами существенно больше их размера.

Роль столкновений. Газокинетический диаметр молекул. Средняя длина свободного пробега.

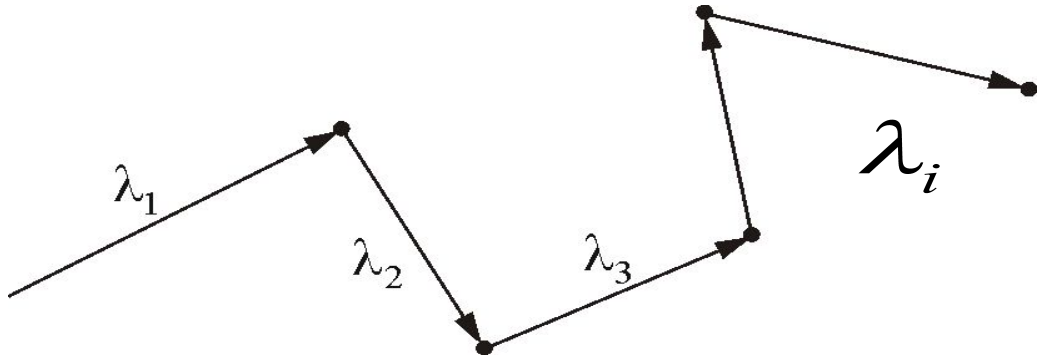
Средняя скорость теплового движения молекул при норм.усл.

$$V_c = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$$

$$V_{H_2} = 1700\frac{м}{с}; V_{N_2} = 455\frac{м}{с}; V_{O_2} = 425\frac{м}{с}$$

Если бы молекулы двигались прямолинейно с такими скоростями, то , например, запах пахучего вещества распространялся бы мгновенно в пределах одной комнаты. Однако этого не происходит. Медленность диффузии в данном примере связана со столкновениями молекул. Свободно молекула пролетает короткое расстояние до следующего столкновения.

В момент столкновения скорость молекулы испытывает резкое изменение как по величине, так и по направлению. В результате траектория молекулы – ломаная линия с большим числом звеньев.



Для количественного описания движения молекул введем:

1. Среднее время свободного пробега $\langle \tau \rangle$ ***- среднее время движения до следующего столкновения.***

2. Среднюю длину свободного пробега $\langle \lambda \rangle$ ***- среднее расстояние, которое пролетает молекула между соседними столкновениями.***

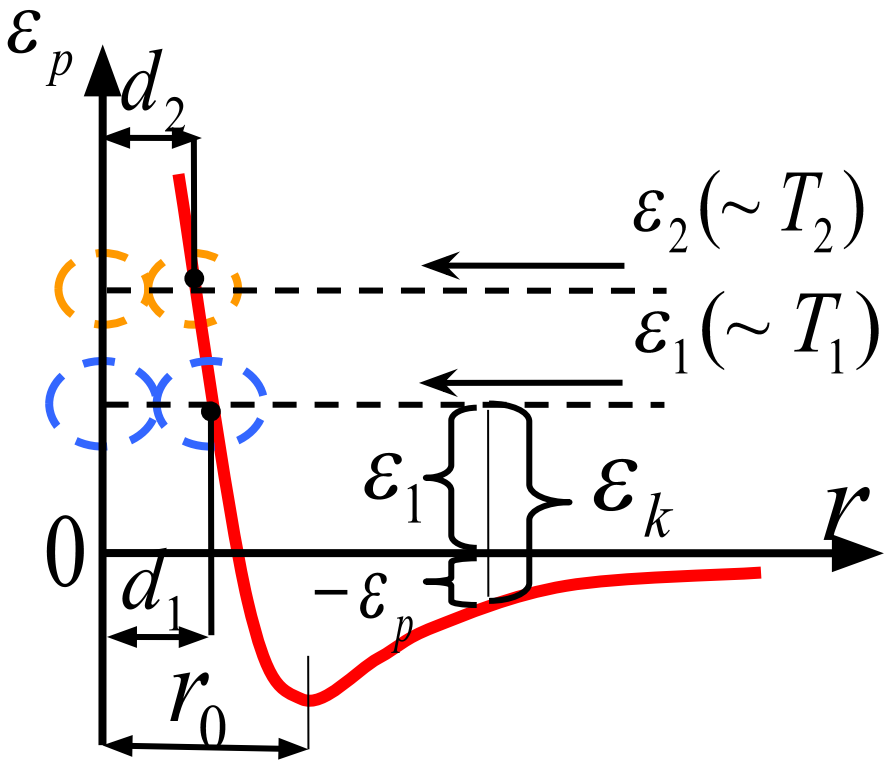
В данном рассмотрении не будем учитывать распределение молекул по скоростям, считая, что они движутся с одинаковой по модулю средней скоростью $\langle \upsilon \rangle$ ***. Тогда:***

$$\langle \lambda \rangle = \langle \upsilon \rangle \cdot \langle \tau \rangle$$

Для краткости записи в дальнейшем оставим знак усреднения только у скорости. Тогда:

$$\lambda = \langle \upsilon \rangle \tau$$

Рассмотрим взаимодействие двух молекул. Зависимость их потенциальной энергии от расстояния между ними представлена на рисунке.

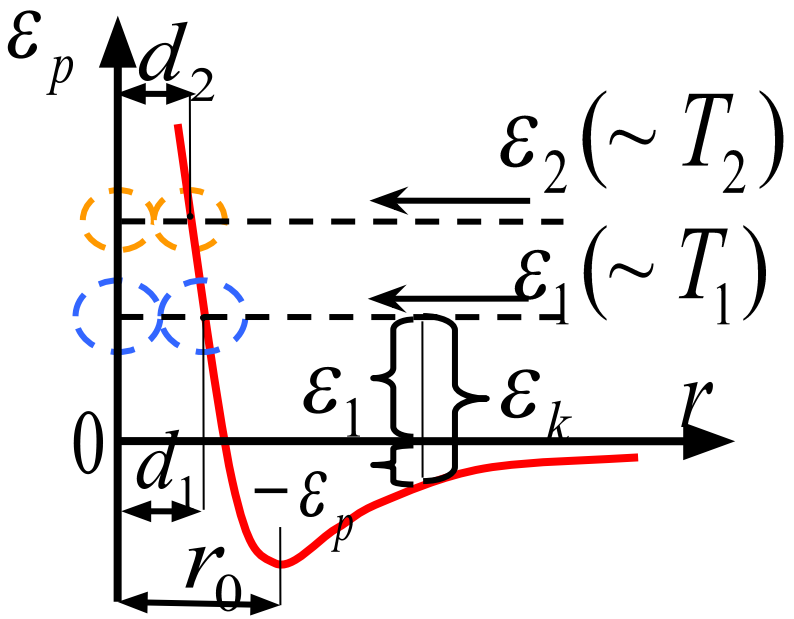


Одна молекула неподвижна и находится в начале координат, другая движется из ∞ с начальной кинетической энергией $\varepsilon_к = \varepsilon_1$.

Справедлив закон сохранения энергии:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_к + \varepsilon_p = const$$

Энергия и сила взаимодействия при различных расстояниях между молекулами:

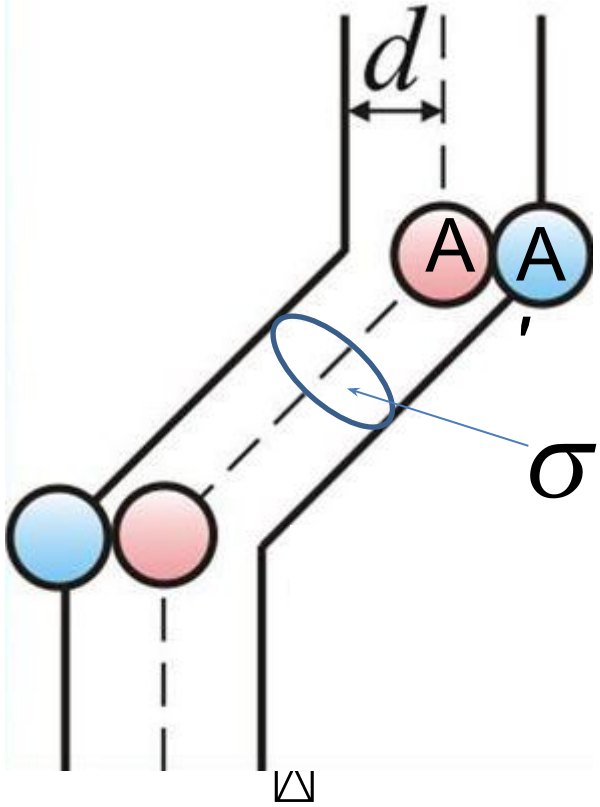


Минимальное расстояние, на которое сближаются центры двух молекул, называется эффективным (или газокинетическим) диаметром молекулы d ***. При этом вся кинетическая энергия переходит в потенциальную.***

Из графика видно, что d ***зависит от энергии движущейся молекулы (*** $d_1 > d_2$ ***при*** $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$ ***), но эта зависимость очень слабая, поэтому в дальнейшем она не будет учитываться.***

Величина $\sigma = \pi d^2$

называется эффективным сечением. Это площадь, недоступная для движения центров других молекул.



Модель твердых шаров.

Молекула А движется со средней относительной скоростью $\langle v_{отн} \rangle$ *по Отношению к молекуле* A'. *Мысленно окружим А диском площадью* σ, *перпендикулярной* $v_{отн}$. *За время t этот диск вырежет в пространстве объем* $V = \sigma \langle v_{отн} \rangle t$. *Число столкновений, которые испытает молекула А:*

$$N = nV = n\sigma \langle v_{отн} \rangle t,$$

где n *- концентрация молекул.*

Можно показать, что $< v_{отн} >= \sqrt{2} < v >$ ***. Тогда***

$$N = nV = \sqrt{2} n \sigma < v > t$$

Если происходит одно столкновение (N=1 и $t = \tau$ ***)***

$$1 = n\sigma < v_{отн} > \tau \Rightarrow \boxed{\tau = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma n < v >}}$$

Среднее время свободного пробега

Средняя длина свободного пробега – ср. скорость на ср. время пробега

$$\boxed{\lambda = < v > \tau = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma n}}$$

Из основного уравнения МКТ:

$$p = nkT \Rightarrow n = \frac{p}{kT}$$ ***, подставим в*** λ

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma p}$$

Число столкновений одной молекулы за 1 секунду:

$$z = \frac{1}{\tau} = \sqrt{2}\sigma n < v >$$

Полное число столкновений за 1 сек. в единице объема

$$Z = \frac{1}{2} nz = \frac{\sqrt{2}}{2} \sigma n^2 < v >$$

***Рассмотрим пример*. Рассчитать λ , z , Z для 1 м³ кислорода при температуре T=300 K и давлении** $p = 10^5\ Па$**, если диаметр молекулы** $d \approx 2 \cdot 10^{-10}\ м$

$$< v > \approx 4 \cdot 10^2 \frac{м}{с} \qquad n = 2{,}4 \cdot 10^{25}\ м^{-3}$$

$$\lambda \approx 2{,}5 \cdot 10^{-7}\ м$$

$$\tau \approx 5 \cdot 10^{-10}\ с$$

$$z \approx 10^9\ с^{-1}$$

$$Z \approx 10^{34}\ с^{-1}$$