

# Лекция № 13

## 1. Энтропия и вероятность.

- 1. Статистический характер необратимых процессов.*
- 2. Статистический вес макросостояния.*
- 3. Формула Больцмана для энтропии.*
- 4. Статистический характер закона возрастания энтропии. Флуктуации.*

## 2. Элементы физической кинетики

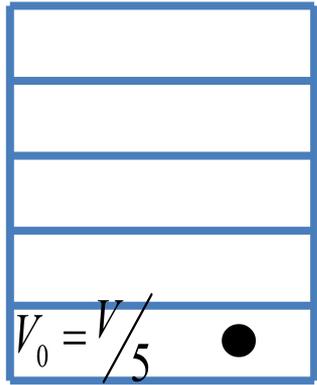
- 1. Средняя длина свободного пробега*

## Статистический характер необратимых процессов.

*Все естественно происходящие тепловые процессы – необратимы. При переходе в состояние т.д. равновесия энтропия (мера хаотичности) растет, достигая тах при т.д. равновесии, после чего все процессы прекращаются. Мы покажем, что если рассматривать вероятность реализации различных состояний т.д. системы, то окажется, что **переход в состояние т.д. равновесия окажется наиболее вероятным.***

*Движение каждой молекулы подчиняется законам механики, и это движение обратимо. А вот в самопроизвольном движении большого числа частиц начинают проявляться статистические законы, и такая система способна только к необратимым изменениям.*

*Покажем это на простом примере. Рассмотрим объем  $V$ . Разделим его на 5 равных частей  $V_0 = \frac{V}{5}$ . Пусть в нижнем объеме находится одна молекула. Она участвует в*



*беспорядочном движении. Она может покинуть этот объем и оказаться в любом из пяти объемов, но может в ходе случайного движения и вернуться обратно в нижний объем. Вероятность снова*

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

*Если рассмотреть две молекулы из нижнего объема, то вероятность их одновременного возвращения в нижний объем уже будет равна равна:*

$$P = \frac{1}{5} \times \frac{1}{5} = \frac{1}{5^2}$$

*А если взять большое число  $N$  молекул :  $P = \frac{1}{5^N}$   
- и процесс становится практически не обратимым,  
так как вероятность  $P$  одновременного возврата  
молекул в нижний объем ничтожно мала.*

*Процесс диффузии одного газа в другой можно  
считать вполне необратимым именно по этой  
причине. Теоретически самопроизвольный  
обратимый процесс возможен. Но его вероятность  
так мала, что его можно считать необратимым.*

*Рассмотренные рассуждения относятся к любым  
процессам перераспределения молекул внутри объема.  
Например, молекулы, обладающие большей энергией,  
не могут вместе собраться в какой-либо части  
объема (самопроизвольный нагрев этой части),  
потому что вероятность этого ничтожно мала, и на  
практике это не происходит.*

Таким образом, сам собой происходит переход к равновесному состоянию, вероятность которого велика. Обратный переход к неравновесному состоянию не происходит, потому что его вероятность очень мала.

В связи этим возникает необходимость рассмотреть **понятие вероятности состояния**.

### Статистический вес макросостояния

Рассмотрим закрытый сосуд с объемом  $V$ , в котором находятся  $N$  тождественных молекул газа.

Разобьем объем на 2 равные части.

При статистическом (грубом) описании состояния газа будем

$n$	$(N - n)$
$V_1 = V_2 = V/2$	

считать положение молекул известным, если указано, в какой ячейке молекула находится. В этом случае состояние газа можно характеризовать **указанием количества молекул и их номеров в каждой ячейке**.

Состояние, описанное таким образом, называется **микросостоянием**. При этом всякое перемещение молекул внутри ячейки не меняет микросостояние, так как с **макроскопической** точки зрения не имеет значение, какие именно молекулы находятся в той или иной ячейке (они все тождественны).

**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.

*Мы условились считать макроскопическим состоянием число молекул в одной половине сосуда. Тогда окажутся возможными 5 различных макроскопических состояний. Будем характеризовать их двойным числом в скобках: первое число пусть указывает количество молекул в левой половине сосуда, второе  $\square$  в правой. Вот эти 5 макросостояний:  $(0,4)$ ,  $(1,3)$ ,  $(2,2)$ ,  $(3,1)$ ,  $(4,0)$ .*

*Первое и последнее макросостояния могут быть реализованы только одним способом, остальные же  $\square$  несколькими различными вариантами расположения конкретных молекул, которым соответствуют различные микросостояния. Так, например, макросостояния  $(1,3)$  и  $(3,1)$  имеют 4 способа реализации:*

1	2,3,4
2	1,3,4
3	1,2,4
4	1,2,3

*В каждой строке цифры слева и справа указывают номера молекул, размещенных соответственно в левой и в правой половине сосуда. Макросостояние (2,2) может быть реализовано шестью способами:*

1,2	3,4
1,3	2,4
1,4	2,3
2,3	1,4
2,4	1,3
3,4	1,2

*Все эти данные сведены в следующую таблицу:*

*макросостояния**микросостояния*

Состояние		Способы реализации состояния		Число способов реализации данного состояния ( $\Omega$ )
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
<b>Всего состояний</b>				$2^4 = 16$

*Можно видеть, что макросостояние, при котором все молекулы соберутся в одной половине сосуда существенно менее вероятно, чем макросостояние с равномерным распределением молекул.*

*Мы рассмотрели пример всего с четырьмя молекулами. Если взять большее число молекул, то различие в вероятностях равномерного и неравномерного распределения молекул оказывается гигантским. Например, даже для сравнительно скромного числа молекул  $N = 24$  вероятность обнаружить их в одной половине сосуда составит  $1/2^{24}$ , что примерно равно  $0,6 \cdot 10^{-7}$ , а вероятность равномерного распределения (по 12 штук в каждой половине сосуда) будет равна 0,16 (см. таблицу ниже)*

## Ситуация при числе молекул 24

Число молекул		$\Omega$	Вероятность математическая
слева	справа		
0	24	1	$0,6 \cdot 10^{-7}$
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	$0,6 \cdot 10^{-7}$
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 -  $\Omega$ .*

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

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

$n!$  - факториал, например,  $3! = 1 \times 2 \times 3 = 6$

Легко убедиться, что при любом  $N$ :  
 $\Omega = \max$  при  $n = N/2$ , то есть система находится  
**в равновесном состоянии.**

Термодинамическая вероятность не есть  
вероятность в математическом смысле (как правило,  
 $\Omega \gg 1$ ). Но статистический вес  $\Omega$  и вероятность  
данного состояния  $P$  ( $P < 1$ ) связаны между собой:  
 $P = \frac{\Omega}{2^N}$  - общее число микросостояний (в наших  
примерах  $N=4$  или  $N=24$ ).

Итак, **вероятность равновесного состояния является  
наибольшей**. Отсюда вытекает определение  
равновесного состояния изолированной системы:  
**Равновесное состояние – это состояние,  
статистический вес которого максимален.**

## Формула Больцмана для энтропии

Мы ввели понятие энтропии через приведенную теплоту. Посмотрим на энтропию с другой стороны. Более глубокий смысл энтропии вскрывается в статистической физике: энтропия связывается 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  $\Omega$  в качестве величины, определяющей вероятность состояния, неудобно, так как он неаддитивен (суммы  $\Omega$  для отдельных частей системы не равна  $\Omega$  всей системы).

Но оказывается свойством аддитивности обладает логарифм статистического веса. А иметь дело с аддитивными величинами много проще и удобнее.

Аддитивной величиной является логарифм  $\Omega$ :

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

Энтропия  $S$  – аддитивная величина:  $S = \sum_{i=1}^n S_i$

*т.е. она равна сумме энтропий тел, входящих в систему (как это было определено нами ранее)*

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

$$S = k \ln \Omega$$

где  $k$  - постоянная Больцмана

Связь между  $S$  и  $\Omega$  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**:

*Если система находится в каком-либо состоянии с данной энтропией, то с подавляющей вероятностью следует ожидать, что она перейдет в состояние с большей энтропией, то есть наиболее вероятным изменением энтропии является ее возрастание.*

*Этот закон возрастания энтропии оправдывается практически с абсолютной достоверностью.*

## Статистический характер закона возрастания энтропии. Флуктуации.

Второе начало термодинамики есть статистический закон, согласно которому отступления от термодинамического равновесия – флуктуации – не только возможны, но и неизбежны. Энтропия – вероятностная статистическая величина. Её увеличение вероятно, но не исключаются флуктуации (колебания).

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

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

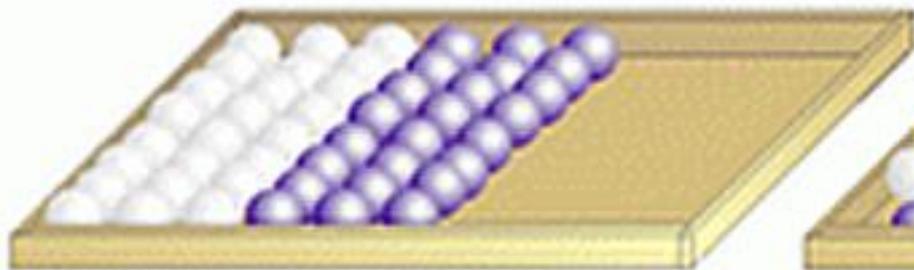
Энтропия выступает, как мера беспорядочности, хаотичности состояния

Энтропия выступает, как мера беспорядочности,  
хаотичности состояния.

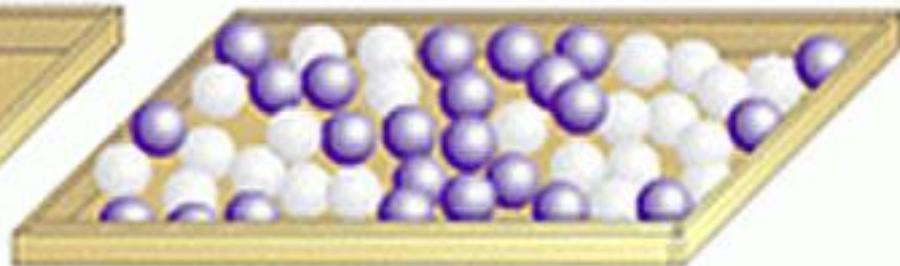
Например, в ящике сиреневые и белые шары. Они порознь, есть порядок и  $\Omega$  невелика. После встряхивания – шары перемещаются и  $\Omega$ –увеличивается, и энтропия тоже увеличивается.

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.

До встряхивания



После встряхивания



*Клаузиус в 1867 г. выдвинул гипотезу **о тепловой смерти Вселенной**, согласно которой Вселенная рассматривается как замкнутая система, поэтому согласно второму началу термодинамики, энтропия Вселенной стремится к максимуму, в результате чего со временем в ней должны прекратиться все макроскопические процессы.*

*Однако **бесконечная Вселенная** принципиально отличается от ограниченной замкнутой т.д. системы, и к ней неправомерно применять второе начало термодинамики. Кроме того, Вселенную необходимо рассматривать как **гравитирующую систему**. В то время как для идеального газа наиболее вероятно равномерное распределение частиц в пространстве, в системе гравитирующих частиц однородное распределение не соответствует максимальной энтропии.*

## *Рассмотрим поведение энтропии при $T \rightarrow 0$*

*При стремлении температуры к абсолютному нулю ( $T = 0 \text{ K}$ ) уменьшается хаотичность системы. В пределе энтропия любого тела стремится к нулю при стремлении к нулю температуры. Это утверждение называется теоремой Нернста или третьим началом термодинамики.  $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$ .*

Принцип Нернста был развит Планком, предположившим, что при абсолютном нуле температуры энергия системы минимальна и она находится в основном квантово-механическом состоянии, статистический вес которого  $\Omega = 1$  (состояние реализуется единственным микрораспределением).

Тогда, пользуясь определением энтропии через термодинамическую вероятность

$$S = k \ln \Omega$$

получаем, что

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

# 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

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

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, по сравнению с более упорядоченным состоянием.

# 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, потому что система приближается к состоянию равновесия асимптотически.*

*При нарушении равновесия в системе возникают процессы переноса энергии (теплопроводность), вещества (диффузия) или импульса (вязкое трение). Все эти процессы являются необратимыми.*

*Раздел физики, изучающий эти процессы, называется **физической кинетикой**. Для полного описания этих процессов необходимо учитывать большое число факторов. 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*

$$V_c = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} : V_{H_2} = 1700 \frac{M}{c}; V_{N_2} = 455 \frac{M}{c}; V_{O_2} = 425 \frac{M}{c}$$

*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 (и аналогичных явлениях) 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 молекулы между двумя последовательными столкновениями.*

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

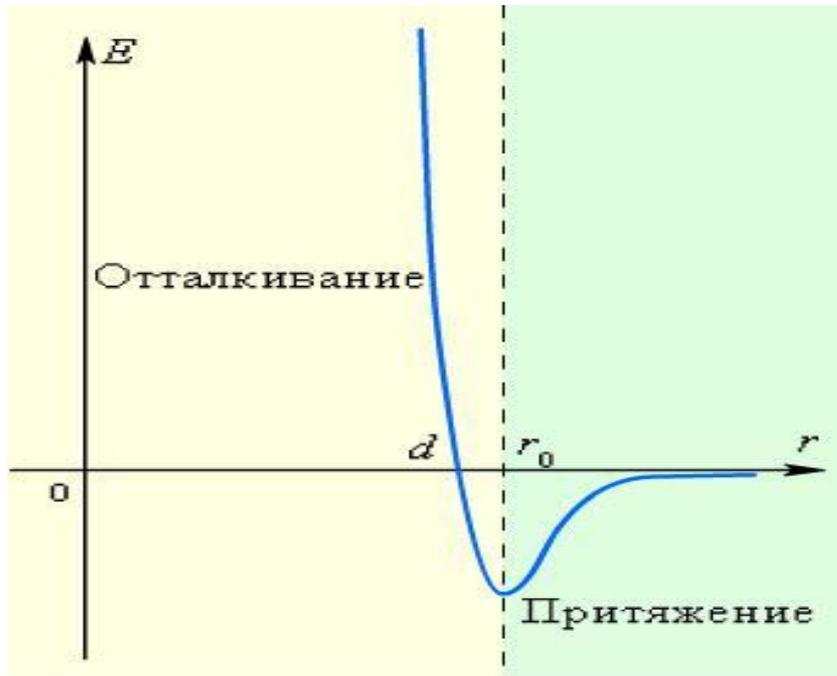
*В данном рассмотрении не будем учитывать распределение молекул по скоростям, считая, что они движутся с **одинаковой по модулю средней скоростью**  $\langle v \rangle$ . Тогда:*

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

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

$$\lambda = \langle v \rangle \tau$$

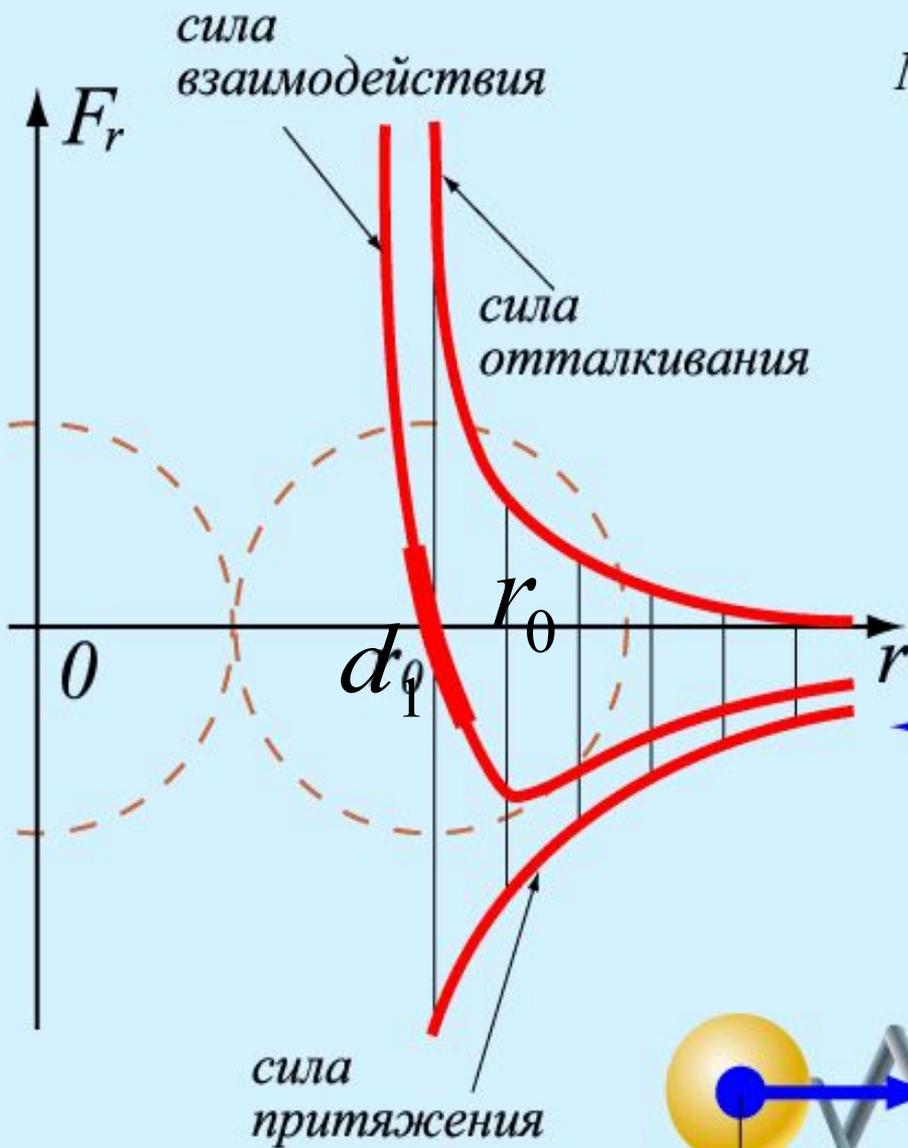
*Рассмотрим взаимодействие двух молекул. Зависимость их потенциальной энергии  $E$  от расстояния  $r$  между ними представлена на рисунке.*



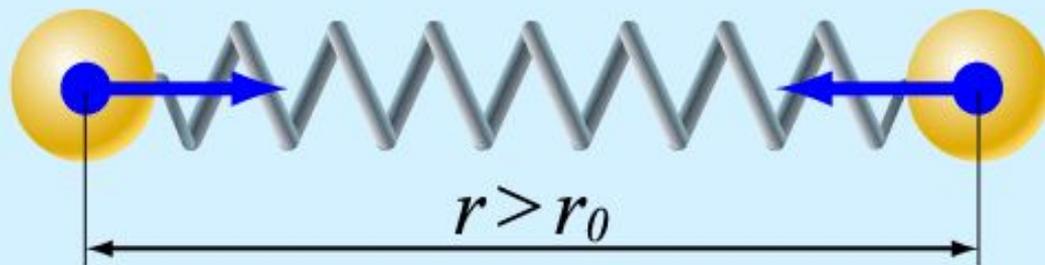
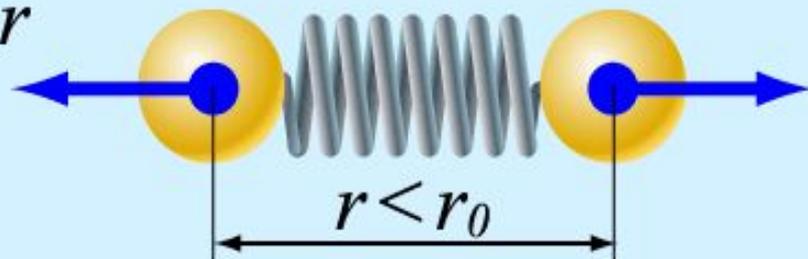
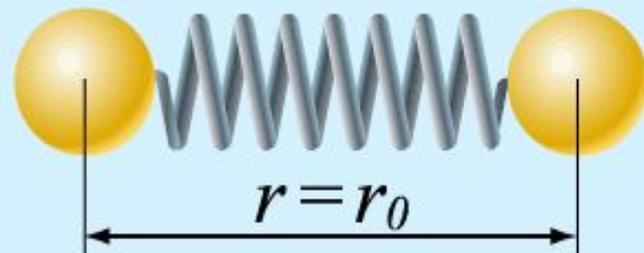
*Потенциальная энергия имеет минимум при  $r = r_0$ . При  $r > r_0$  действует сила притяжения, при  $r < r_0$  - сила отталкивания (как будто молекулы соединены пружиной, имеющей в*

*недеформированном состоянии длину  $r_0$ . При  $r = r_0$  силы притяжения и отталкивания уравновешены.*

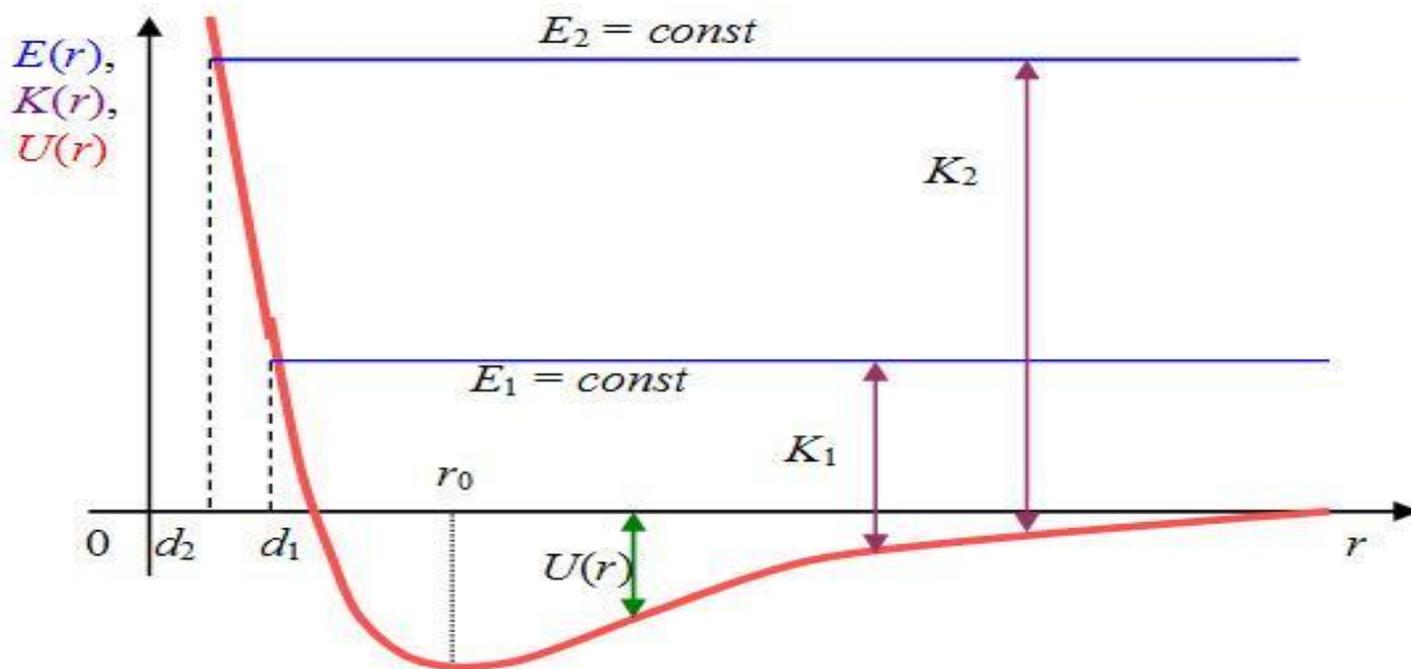
*Справедлив закон сохранения энергии:*



Модель взаимодействия между частицами вещества



*Пусть молекула летит из бесконечности с энергией  $E$*



*Пусть  $E$  - энергия системы при  $r = \infty$*

*Закон сохранения энергии  $E = K + U$ , где  $K$  - кин.,  $U$  - пот. энергия*

$$r \geq r_0 : U < 0; T = E_1 - (-K) = E_1 + |K|;$$

$$r_0 > r \geq d_1 : T = E_1 - |K|;$$

*При  $r = d_1$   $E_1 = K$  и  $T = 0$  (скорость = 0). Величина  $d_1$  в данном случае минимальное расстояние между молекулами.*

*Минимальное расстояние  $d$ , на которое сближаются центры двух молекул, называется **эффективным (или газокинетическим) диаметром молекулы.***

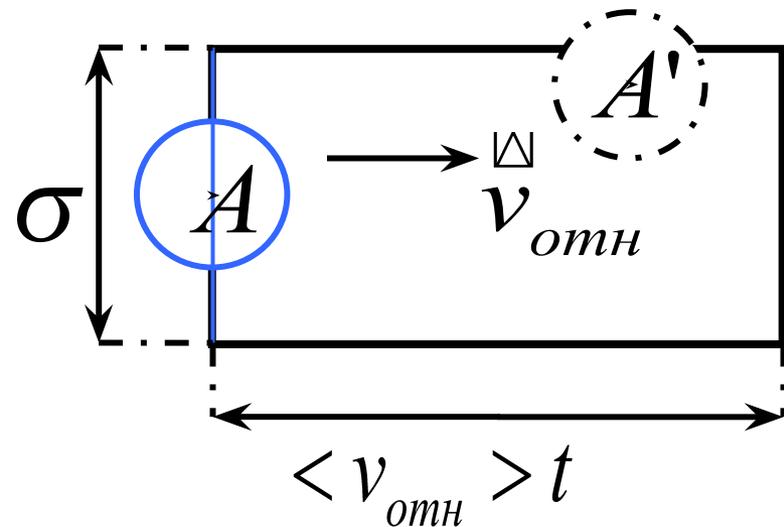
*Из графика видно, что  $d$  зависит от энергии движущейся молекулы ( $d_1 > d_2$  при  $E_1 < E_2$ ), но эта зависимость очень слабая, поэтому в дальнейшем она не будет учитываться.*

*Величина*

$$\sigma = \pi d^2$$

*называется **эффективным сечением.***

## Модель твердых шаров.



Молекула  $A$  движется со средней относительной скоростью  $\langle v_{отн} \rangle$  по отношению к молекуле  $A'$ . Мысленно окружим  $A$  диском площадью  $\sigma$ ,

перпендикулярным  $v_{отн}$ . За время  $t$  этот диск вырежет в пространстве объем  $V = \sigma \langle v_{отн} \rangle t$ . Число столкновений, которые испытает молекула  $A$ :

где  $n$  - концентрация молекул.

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

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

$$N = nV = \sqrt{2}n\sigma \langle v \rangle t$$

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

$$1 = \sqrt{2}n\sigma \langle v_{отн} \rangle \tau \Rightarrow \tau = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma n \langle v \rangle}$$

*Среднее  
время  
свободного  
пробега*

*Средняя длина свободного пробега*

$$\lambda = \langle v \rangle \tau = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma n}$$

*Из основного уравнения МКТ:*

$$p = nkT \Rightarrow n = \frac{p}{kT}, \text{ подставим в } \lambda$$

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

*Число столкновений одной молекулы за 1 секунду:*

$$z = \frac{1}{\tau} = \sqrt{2}\sigma n \langle v \rangle$$

*Полное число столкновений за 1 сек. в единице объема*

$$Z = \frac{1}{2}nz = \frac{\sqrt{2}}{2}\sigma n^2 \langle v \rangle$$

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

$$\langle v \rangle \approx 4 \cdot 10^2 \frac{\text{м}}{\text{с}} \quad n = 2,4 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$$

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

$$\tau \approx 5 \cdot 10^{-10} \text{ с}$$

$$z \approx 10^9 \text{ с}^{-1}$$

$$Z \approx 10^{34} \text{ с}^{-1}$$