

Лекция 2**Энтропия**

Одним из главных понятий термодинамики является понятие энтропии. Для того, чтобы ввести это понятие вернемся к функции распределения.

Пусть имеется замкнутая система. Рассмотрим некоторую подсистему из этой системы находящейся в термодинамическом равновесии. Пусть $\omega(U)$ – функция распределения этой подсистемы. Вычислим вероятности различных значений энергии для этой подсистемы $W(U)$.

Для того чтобы получить вероятность $W(U)dU$ подсистеме иметь энергию в интервале от U до $U+dU$, как мы уже знаем, нужно вычислить площадь под кривой функции распределения, ограниченную на оси абсцисс значениями U и $U+dU$. Однако, поступив, таким образом, мы не учтем тот факт, что у системы могут быть с одной и той же энергией несколько состояний. Ведь если Вы бросаете кубик, на котором, например, два раза высверлена цифра пять, то вероятность выпадения этой цифры возрастает в два раза, по сравнению с тем, если бы она была обозначена один раз.

Чтобы учесть возможность нескольких состояний с одной и той же энергией, мы при вычислении $W(U)dU$ должны умножить значения функции распределения $\omega(U)$ на число состояний в диапазоне энергий от U до $U+dU$.

Обозначим это число через $d\Gamma(U)$. Его называют плотностью состояний. Оно характеризует число состояний на единичный интервал энергий.

Теперь мы можем вычислить интересующую нас вероятность $W(U)dU$.

$$W(U)dU = d\Gamma(U) \omega(U)dU \quad (2.1)$$

Функция $\omega(U)$, как мы уже знаем, имеет чрезвычайно резкий максимум. Очевидно, что и функция $W(U)$ будет отличаться столь же резким максимумом.

Для характеристики этого максимума вводится «ширина» кривой $W(U)$. Будем ее обозначать как ΔU . Определяют "ширину кривой" как ширину прямоугольника, высота которого равна значению функции $W(U)$ в точке максимума, а площадь равна единице.

$$W(\bar{U}) \Delta U = 1 \quad (2.2)$$

Здесь под \bar{U} понимается значение энергии соответствующее максимуму функции распределения. Легко показать, что это значение равно среднему значению энергии. (По определению: среднее значение вычисляется как сумма произведений всех допустимых значений энергии, на вероятности этих значений.)

Воспользовавшись (2.1), перепишем (2.2) в виде:

$$\omega(\bar{U})\Delta\Gamma = 1 \quad (2.3)$$

$$\text{где } \Delta\Gamma = d\Gamma(U) \Delta U \quad (2.4)$$

означает число состояний, соответствующих интервалу энергий ΔU .

Величину $\Delta\Gamma$ называют статистическим весом, натуральный логарифм же статистического веса назвали энтропией системы.

$$k \ln \Delta\Gamma = S \quad (2.5)$$

Поскольку $\Delta\Gamma$ характеризует область состояний, в которых система пребывает все время (произведение функции распределения, на диапазон значений случайной величины, есть вероятность этих значений для системы, а по определению (2.3) эта вероятность равна 1), то и энтропия, следовательно, характеризует число состояний доступных для системы.

Энтропия характеризует число состояний доступных для системы.

Эта область состояний будет очень узкой. Ведь функция распределения имеет чрезвычайно резкий максимум. Однако это не одно состояние. Значит, в состоянии равновесия система все же не статична. Имеет место динамическое равновесие. Например, для нашего примера с газом, это означает, что если в одно из мгновений одни атомы ударяют о стенки сосуда, то в следующее мгновение, хоть и опять то же количество атомов будет ударять о стенки сосуда, но это будут уже другие атомы. Атомы будут меняться, а функция распределения останется неизменной.

Следует еще заметить: энтропия является функцией средней энергии системы. Ведь для другой средней энергии будет другая функция распределения. Значит другой статистический вес. Значит другая энтропия. Действительно,

$$S = k \ln \Delta\Gamma = -\alpha \bar{U} \Delta\Gamma = 1 / -k \ln(\alpha \bar{U}) \quad (2.5 \text{ a})$$

Энергия системы, как известно, является функцией состояния. Следовательно, функцией состояния является и энтропия.

В выражении (2.5) присутствует некоторый множитель k – постоянная Больцмана, это универсальная газовая постоянная R , отнесенная к одной молекуле ($k=R/N$, где N – число Авогадро). Его вводят для того, чтобы измерять энтропию в энергетических единицах. Хотя следует заметить, что во многих научных работах она не вводится. При этом изменяются только единицы измерения температуры. Вместо градусов, ее измеряют в энергетических единицах.

Мы будем следовать традиции, и, следовательно, измерять энтропию в энергетических единицах.

Понятие энтропии играет в термодинамике важнейшую роль. Поэтому необходимо четко представлять физический смысл этой величины. Первый смысл выше мы уже установили. *Энтропия характеризует область состояний (набор состояний), в которых система проводит все свое время.*

Но из этого следует еще одно понимание энтропии. Именно, *энтропия отражает степень неупорядоченности системы.*

Чтобы оценить сказанное, вернемся опять к примеру. Предположим, у нас имеется студенческая группа. Для этой группы регламентировано, где должен сидеть каждый студент. На всех занятиях одна и та же картина. На первом месте справа на первом ряду всегда сидит Петров, на втором Сидорова и т.д. Говоря научно, для этой группы существует только одно состояние. Она полностью упорядочена. Рядом с Петровым всегда Сидорова.

Предположим другую группу. Для этой группы нет регламента. Петров может сидеть, где хочет. И Сидорова – где хочет. На одном занятии студенты расселись одним образом, на другом занятии по-другому и т.д. Для такой группы существует множество состояний. Такая группа может «перемещаться» по этим состояниям. На одном занятии одна конфигурация рассаживания студентов на другом – иная. Очевидно, что для такой группы область состояний, в которых она проводит все свое время больше, чем для первой. Значит здесь больше статистический вес и больше энтропия. Но ведь вторая группа отличается большим беспорядком. Поэтому то и является энтропия мерой беспорядка.

Таким образом, второй смысл энтропии:

Энтропия мера беспорядка системы.

Из определения энтропии (2.5), следует, что энтропия является аддитивной величиной.

Если рассмотреть замкнутую систему, как систему, состоящую из подсистем, пренебрегая взаимодействием последних, то состояние всей системы можно характеризовать произведением состояний всех отдельных подсистем. Почему произведением, а не суммой? Допустим, у нас две системы и каждая имеет 5 состояний. Тогда для каждого из состояний одной подсистемы, окажутся разрешенными 5 состояний другой. Получается 2 раза по 5, т.е. произведение числа состояний.

Энтропия есть логарифм статистического веса, который представляет собой число состояний доступных системе. Отсюда, если число состояний при сложении частей системы перемножается, следовательно, энтропии отдельных частей должны складываться.

Выводы.

1. *Энтропией называется функция состояния системы, определяемая уравнением $S = k \ln \Delta\Gamma$, где $\Delta\Gamma$ – статистический вес.*
2. *Статистический вес это область состояний системы (число состояний), в которой она проводит все время.*
3. *Энтропия системы является мерой числа состояний доступных для системы.*
4. *Энтропия мера беспорядка системы.*
5. *Энтропия является аддитивной (или экстенсивной) величиной.*

Закон возрастания энтропии

Энтропия системы характеризует вероятность среднего значения энергии у системы. Ведь вероятность того или иного значения энергии определяется произведением функции рас-

пределения и числом состояний. Максимум функции распределения приходится на среднее значение энергии, число состояний определяется энтропией. Следовательно, чем больше энтропия, тем больше вероятность состояния с энергией, соответствующей среднему значению. Отсюда логически следует закон возрастания энтропии. Чем больше энтропия, тем более вероятно такое состояние. Естественно, что система всегда стремится в наиболее вероятное состояние. Значит, процессы в системе должны происходить таким образом, чтобы энтропия возрастала.

Однако, закон возрастания энтропии математически строго на сегодня не вывели. Есть определенные трудности и его трактовкой. Казалось бы, да, система должна стремиться в состояние наиболее вероятное, но ведь в принципе есть вероятность и других состояний. Однако на сегодня экспериментально процессов, в которых бы энтропия уменьшалась, выявлено не было. Поэтому можно говорить, что закон возрастания энтропии принят, как постулат.

Закон формулируется следующим образом.

Если в некоторый момент времени энтропия замкнутой системы отлична от максимума, то в последующие моменты энтропия не убывает

Этот закон говорит нам, что если замкнутая система не находится в состоянии равновесия, то с течением времени энергия в системе будет перераспределяться. Каждое новое состояние должно характеризоваться таким распределением энергии по системе, чтобы энтропия системы в целом возрастала.

Из закона возрастания энтропии следует разделение на обратимые и не обратимые процессы. Обратимым может быть только тот процесс, в котором энтропия остается постоянной. Ведь энтропия никогда не может уменьшаться, и, следовательно, если уж она изменилась, то ее значение никогда не сможет стать прежним. Обратимый же процесс предполагает, чтобы все смогло вернуться к прежнему состоянию.

Выводы.

1. Энтропия системы характеризует вероятность наиболее вероятного состояния.
2. Если в некоторый момент времени энтропия замкнутой системы отлична от максимума, то в последующие моменты энтропия не убывает

Особенности адиабатического процесса

Ранее мы констатировали, что если система окружена оболочкой, через которую не проникает тепло, то эту оболочку часто называют адиабатической оболочкой. Там же мы сделали замечание, что правильнее было бы называть адиабатической оболочкой, оболочку такой системы, в которой протекает адиабатический процесс. Тогда трудно было непротиворечиво определить такой процесс и объяснить его особенности. Теперь же, когда мы познакомились с понятием энтропии, можно приступить к определению и описанию особенностей адиабатического процесса.

Адиабатическим процессом называют процесс, при котором единственным видом воздействия, оказываемым на теплоизолированное тело, является достаточно медленно изменяющиеся внешние условия.

Под словосочетанием "достаточно медленно" понимается такое изменение внешних условий, при котором успевают установиться в системе равновесие, т.е. имеет место равновесный процесс.

Под внешними условиями в широком смысле понимается внешнее поле. Наиболее распространенным внешним полем является задание объема. В этом случае стенки сосуда можно рассматривать как потенциальные барьеры, препятствующие проникновению молекул вещества.

При адиабатическом процессе энергия тела может изменяться, это отличает адиабатический процесс от процесса в изолированной системе.

Поскольку при адиабатическом процессе внешние условия *предполагаются однозначно* заданными, то энтропия окружающей среды при адиабатическом процессе оказывается равной нулю (поле носит механический, а не статистический характер). Отсюда следует, что при адиабатическом процессе изменение энтропии **тела**, именно тела, а не системы равно нулю. Это отличает адиабатический процесс от обратимого процесса.

Всякий адиабатический процесс обратим, но не всякий обратимый процесс является адиабатическим.

Докажем равенство нулю изменение энтропии тела при адиабатическом процессе. Для этого предположим, что внешние условия характеризуются некоторым параметром V . В этих условиях скорость изменения энтропии dS/dt будет определяться dV/dt , которая по условию является малой величиной. Следовательно, dS/dt можно разложить в ряд по степеням dV/dt . Первый член этого разложения должен быть равен нулю, т.к. если $dV/dt = 0$, то и $dS/dt = 0$. Нулю должен быть равен и второй член разложения, поскольку в противном случае при изменении знака dV/dt должен был бы измениться знак и в dS/dt , а это запрещено законом возрастания энтропии. Таким образом, можно записать:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial S}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial t} = A \left(\frac{\partial V}{\partial t} \right)^2 \quad (2.6)$$

откуда

$$\frac{\partial S}{\partial V} = A \left(\frac{\partial V}{\partial t} \right) \quad (2.7)$$

По определению адиабатического процесса $dV/dt \rightarrow 0$, следовательно, к нулю стремятся и изменение энтропии.

Основные законы термодинамики

В основе термодинамики положено 4 закона, к рассмотрению которых мы и переходим.

Нулевой закон термодинамики

Нулевой закон касается понятия теплового равновесия.

Выше мы установили, что равновесное состояние - это состояние, в котором система проводит подавляющую часть времени. Причем эта часть настолько велика, что можно говорить о том, что у системы, находящейся в равновесии свойства во времени не изменяются.

Отсюда следует, что если привести в тепловой контакт две закрытые системы, то свойства систем будут изменяться до тех пор, пока не будет достигнуто равновесное состояние. Это состояние и есть состояние теплового равновесия.

Состояние теплового равновесия между системами условилось обозначать понятием равенства температур. Если две системы находятся в тепловом равновесии друг с другом – их температуры одинаковы; если они не находятся в тепловом равновесии, то их температуры различны.

Этот факт, установленный экспериментально, и получил название *нулевого закона термодинамики*. Корректно понятие температуры выводится из закона возрастания энтропии.

Выше мы установили, что энтропия определяет вероятность наиболее вероятного состояния. (Вероятность того или иного диапазона значений энергии определяется произведением функции распределения на число состояний. Энтропия характеризует число состояний. Чем больше энтропия, тем больше число состояний. Следовательно, вероятность состояния возрастает с возрастанием энтропии.)

В состоянии равновесия подавляющую часть времени система находится в наиболее вероятном состоянии.

Это значит, что в состоянии равновесия энергия по замкнутой системе распределяется так, чтобы энтропия замкнутой системы была максимальна.

Рассмотрим 2 тела, находящихся в состоянии теплового равновесия, и образующих вместе замкнутую систему. Для такой системы

$$S = \max = S_1 + S_2 \quad (2.8)$$

$$U = \text{const} = U_1 + U_2 \quad (2.9)$$

где U_i и S_i - энергия и энтропия каждого из тел, соответственно.

Поскольку $U_2 = U - U_1$, то S оказывается функцией только одной независимой переменной. Мы предположим это U_1 . Следовательно, условие максимума S есть равенство нулю производной от S , взятой по этой переменной:

$$\frac{dS}{dU_1} = \frac{dS_1}{dU_1} + \frac{dS_2}{dU_2} \cdot \frac{dU_2}{dU_1} = 0 \dots \dots (2.10)$$

Поскольку

$$\frac{dU_1}{dU_2} = \frac{d(U - U_2)}{dU_2} = -1 \dots \dots (2.11)$$

то условие равновесия может быть записано в виде

$$\frac{dS_1}{dU_1} = \frac{dS_2}{dU_2} \dots\dots\dots(2.12)$$

Величину

$$\frac{dU}{dS} = T \dots\dots\dots(2.13)$$

назвали термодинамической температурой.

Единица измерения температуры в системе СИ – градус Кельвина (К). Отсчет по шкале начинается с абсолютного нуля, а температуре, при которой лед, жидкость и пар находятся в вакууме в равновесии приписали значение 273,1600К (тройная точка воды).

Из определения температуры следует, что температура является статистической величиной. Это значит, что это понятие имеет смысл только для объектов, состоящих из множества частиц. Можно говорить о температуре газа, но нельзя говорить о температуре одной частицы

Выводы:

1. *Состояние теплового равновесия между телами обозначают равенством температур.*
2. *Под температурой в термодинамике понимают величину, определяемую уравнением (2.11).*
3. *Температура является статистическим понятием.*

Первое фундаментальное уравнение термодинамики

До сих пор мы неоднократно пользовались понятием энергии, но не где не оговорились о том, что в термодинамике понимается под этим понятием.

Вообще говоря, *энергия это потенциальная работа*. Известны разные виды энергии. В термодинамике под понятием энергии подразумевается *внутренняя энергия*.

Внутренняя энергия складывается из кинетической и потенциальной энергий. Сюда входит энергия вращения и колебания частиц, составляющих систему; энергия поступательного движения частиц. Наконец, во внутреннюю энергию включается энергия взаимодействия между всеми частицами.

В величину внутренней энергии не входит кинетическая энергия тела в целом и потенциальная энергия положения тела в целом. Внутренняя энергия является экстенсивной величиной, т.е. она зависит от количества вещества.

Энтропия является функцией внутренней энергии. Следовательно, она функция разности полной энергии и энергии кинетической и потенциальной тела в целом.

При таком определении энергии выражение (2.13) не совсем корректно. Ведь внутренняя энергия может зависеть от объема. Чем меньше объем, тем больше взаимодействие между частицами, составляющими тело. Поэтому корректно следовало бы его переписать с указанием, что производная берется при постоянном объеме, т.е.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \dots\dots\dots(2.14)$$

Величина внутренней энергии зависит от природы вещества, его массы и параметров состояния. Определение полного запаса внутренней энергии вещества невозможно, хотя бы потому, что невозможно перевести тело в состояние лишенное энергии. Поэтому в термодинамике рассматривают изменение внутренней энергии при переходе системы из одного состояния в другое.

Внутренняя энергия в системе СИ, измеряется в Джоулях (Дж). Если используют внутреннюю энергию одного моля вещества, то эту энергию называют молярной внутренней энергией. Соответственно, ее размерность будет Дж/моль.

Дадим строгое определение еще одной термодинамической величине – давлению. Из курса физики Вам известно, что давление это сила действующая на единичную площадь. Более обще, под *давлением следует понимать величину*, определяемую уравнением:

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \dots\dots\dots(2.15)$$

Из (2.15) следует размерность единиц измерения давления. В системе СИ это Дж/м³, который получил название Паскаля (Па).

Если обобщить выражения (2.14) и (2.15), то получим:

$$dU = TdS - pdV \quad (2.16)$$

Это и будет первым фундаментальным уравнением термодинамики для закрытых систем. Из него, в частности следует, что давление должно быть положительной величиной. Действительно, при постоянной энергии:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T} \dots\dots\dots(2.17)$$

Следовательно, при отрицательном давлении производная слева должна была бы быть меньше нуля. Это бы означало, что с уменьшением объема должно происходить возрастание энтропии. Нам же теперь известно, что система всегда стремится увеличить свою энтропию. Значит, предположение об отрицательном давлении означало бы самопроизвольное сжатие тела. Важно отметить, что фундаментальное уравнение (2.16) справедливо только для равновесного процесса, т.е. процесса при котором система переходила из одного состояния в другое через бесконечное множество равновесных состояний. Это следует из определения термодинамики. Напомним, термодинамика, это раздел науки занимающийся изучением систем находящихся в равновесном состоянии и условиями перехода между этими состояниями.

Полные и неполные дифференциалы. Теплота, работа.

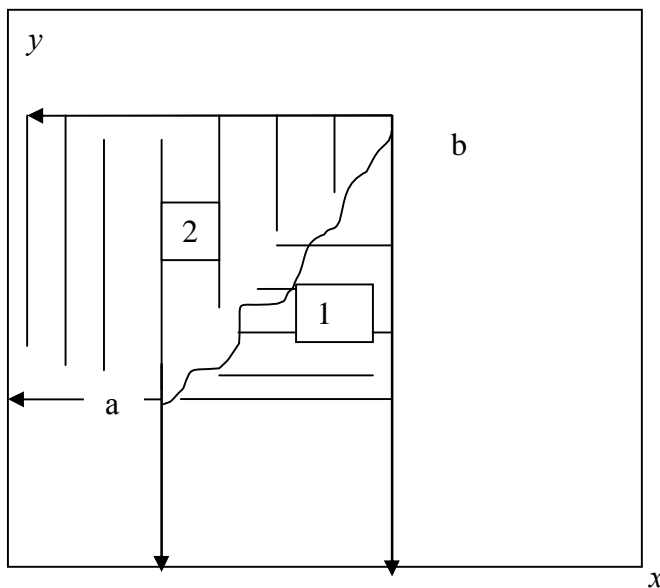
Если проинтегрировать первое фундаментальное уравнение по любому произвольному пути, то мы получим результат, представляющий собой просто разность значений U в двух граничных точках. Это свидетельствует, что энергия является функцией состояния. Ее значение зависит от состояния, но не зависит от пути, по которому тело перешло в это состояние.

Дифференциал, значение интеграла от которого не зависит от пути интегрирования, называют полным дифференциалом. Следовательно, дифференциал от энергии является полным дифференциалом.

Можно показать, что полными являются дифференциалы всех функций состояния.

Наряду с полными дифференциалами существуют *неполные дифференциалы*. Значение интеграла от неполного дифференциала зависит от пути интегрирования. Неполные дифференциалы имеют место для величин, которые не являются функциями состояния. К таким термодинамическим величинам, в частности, относятся работа и теплота. Продемонстрируем разницу между полным и неполным дифференциалами на примере.

Возьмем интеграл от дифференциала udx в диапазоне от точки a до b . Его значение будет зависеть от пути, по которому мы будем проводить интегрирование. Ведь интеграл это площадь под кривой. В данном случае это площадь 1.



Очевидно, что эта площадь будет зависеть от формы этой кривой. То же самое будет иметь место если мы возьмем интеграл от дифференциала xdu . его значение будет определяться площадью 2. Однако если мы возьмем интеграл от дифференциала $d(xy)$. Его значение будет определяться суммой площадей 1 и 2. Из рисунка наглядно видно, что эта

Рис.2.1. Схематическое пояснение полного и неполного дифференциала

сумма не зависит от формы кривой, а значит, не зависит от пути перехода (интегрирования).

Работа и теплота являются формами передачи энергии либо от системы к окружающей среде, либо от окружающей среды к системе. Об этом, в частности, свидетельствуют опыты Джоуля. Он установил, что в адиабатических условиях (т.е. в теплоизолированной системе) данное количество работы всегда нагревает воду калориметре на определенное число градусов независимо от того, затрачивалась ли эта работа на вращение мешалки с лопастями, трение двух тел или прохождение электрического тока через сопротивление.

Его опыты, с одной стороны, показали, что действительно внутренняя энергия является функцией состояния. Ведь температура изменялась независимо от способа нагрева на одно и то же число градусов. С другой – показали, что внутреннюю энергию системы можно изменить, совершая над ней работу.

С другой стороны тело можно перевести в состояние, в которое переводил Джоуль систему с помощью работы, например, погружая его в нагретую воду. Такой способ перевода системы в новое состояние называют теплопередачей. Теплота, которая поглощается закрытой системой в процессе, при котором не совершается работа, равна приросту внутренней энергии.

Таким образом: «Работа и теплота являются формами передачи энергии либо от системы к окружающей среде, либо от окружающей среды к системе».

Работа и теплота являются алгебраическими величинами. Поэтому важно условиться о знаках. Принято считать, работу и теплоту, увеличивающую внутреннюю энергию системы положительной, а уменьшающую – отрицательной.

Это значит, если система отдает тепло, то это тепло имеет отрицательный знак; если система поглощает тепло – это тепло имеет положительный знак.

То же для работы.

Если система совершает работу над внешней средой (она расходует свою энергию), то этой работе приписывают отрицательный знак; если над системой совершают работу, то эту работу считают положительной. Это значит работа, совершаемая расширяющимся газом (работа расширения) имеет отрицательный знак, а работа сжатия газа имеет положительный знак.

Следует заметить, что в некоторых учебниках, да и в научных работах, для обозначения теплоты или работы иногда используют иные знаки.

Мы же, будем следовать общепринятым канонам. Считать, что все, что увеличивает внутреннюю энергию системы – положительно, что уменьшает – отрицательно.