

Второе начало термодинамики содержит два важных элемента: 1) «негативный», выражающий запрет на некоторые процессы, т. е. их невозможность (тепло может распространяться от горячего источника к холодному, но не от холодильника к нагревателю); 2) «положительный», конструктивный. Запрет на некоторые процессы позволяет ввести функцию (энтропию), монотонно возрастающую для изолированных систем. Энтропия - функция состояния термодинамической системы. Для процессов понятие абсолютной величины энтропии отсутствует. В термодинамике величиной энтропии измеряется степень рассеяния, т.е. перехода в тепловую энергию, любого другого вида *энергии*, содержащейся в системе. Любая термодинамическая изолированная от внешнего мира система стремится к выравниванию *температур* всех её частей, т.е. к максимальному возрастанию энтропии в ней. Следовательно, количество энергии для преобразования в работу или теплоту непрерывно уменьшается со временем, так как теплота спонтанно переходит из более теплой области к более холодной. Количество энергии остаётся постоянным, но её способность использования для того, чтобы проделать полезную работу, уменьшается при каждой теплопередаче и выполнении работы. Энтропия определяет сокращение доступной энергии вещества в результате передачи энергии Система, имевшая неравновесное тепловое состояние, переходит к равновесному, когда процессы теплопередачи прекращаются. В статистической физике энтропия трактуется как мера вероятности пребывания системы в данном состоянии. Чем больше беспорядка, тем больше энтропия. Любая система постепенно переходит к своему более вероятному состоянию. В процессе этого в ней увеличивается беспорядок, нарастает хаос, и увеличивается энтропия.

В данной лекции мы рассмотрим статистическую интерпретацию энтропии – так называемую энтропию Больцмана. Если Клаузиус рассматривал энтропию как меру обесценения энергии, то Больцман стал её интерпретировать как меру дезорганизации системы. Здесь мы будем оставаться в рамках равновесной термодинамики.

Как уже упоминалось, функция энтропии была введена в термодинамику Р. Клаузиусом, предложившим исчислять превращение энтропии по формуле:

$$dS = \frac{dQ}{T}, \quad (1)$$

где S – энтропия, Q – количество тепла, T – абсолютная температура.

При передаче тепла dQ от более разогретого тела с температурой T_1 к менее разогретому телу с температурой T_2 превращение энтропии dS равно:

$$dS = -\frac{dQ}{T_1} + \frac{dQ}{T_2} \quad (2)$$

Из формулы (2) с учетом условия $T_1 > T_2$ следует вывод :

$$dS > 0 \quad (3)$$

Поскольку во всех физических процессах тепло перетекает самопроизвольно от более разогретых к менее разогретым телам, условие (3) приобретает силу физического закона, получившего название второго начала термодинамики. Пока существует разность температур $T_1 - T_2$, часть теплового потока может быть преобразована в полезную (антиэнтропийную) энергию либо в естественно протекающих процессах (например, биологических), либо с помощью тепловых машин. При условии $T_1 = T_2$ энергия полностью утрачивает свои антиэнтропийные свойства. Этот вывод был положен в основу теории тепловой смерти Вселенной. Заметим, что сам термин «энтропия» был введен Клаузиусом, образовавшим его от корня греческого слова «тропе», означающего «превращение» с добавлением заимствованной из слова «энергия» приставки «эн-».

Предложенная Клаузиусом формула энтропии (1) не раскрывала внутренних механизмов процессов, приводящих к возрастанию энтропии. На примере идеального газа это сделал Л.Больцман.

1. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

В отличие от термодинамической энтропии Клаузиуса-Кельвина, зародившейся в рамках равновесной термодинамики, идеи статистической энтропии Больцмана-Планка возникли в недрах статистической физики (точнее, в её разделе – статистической термодинамике).

Статистическая термодинамика – раздел статистической физики, посвящённый обоснованию законов термодинамики равновесных процессов (на основе статистической механики Дж.У.Гиббса и вычислениями термодинамических характеристик физических систем (термодинамических потенциалов и др.), уравнения состояния на основе законов взаимодействия составляющих эти системы частиц. Неравновесная статистическая термодинамика даёт статистическое обоснование термодинамики неравновесных процессов (уравнений переноса энергии, импульса,

массы) и позволяет получить выражения для входящих в уравнения переноса коэффициентов (кинетических коэффициентов) на основе законов взаимодействия и движения частиц системы.

1.1 Статистическая физика

Статистическая физика – раздел физики, задача которого – выразить свойства макроскопических тел, т.е. систем, состоящих из очень большого числа одинаковых частиц (молекул, атомов, электронов и т.п.), через свойства этих частиц и взаимодействие между ними.

В статистической физике используются сведения о «микроскопическом» строении тел, поэтому статистическая физика является микроскопической теорией. В этом её отличие от других разделов физики, также изучающих макроскопические тела: термодинамики, механики и электродинамики сплошных сред. При решении конкретных задач методами этих дисциплин в соответствующие уравнения всегда входят неизвестные параметры или функции, характеризующие данное тело. Все эти зависимости и параметры можно определять экспериментально, поэтому методы, о которых идёт речь, называются феноменологическими. Статистическая физика позволяет вычислить эти величины.

Если в какой-то момент времени заданы координаты и скорости всех частиц тела и известен закон их взаимодействия, то из уравнений механики можно было бы найти координаты и скорости в любой последующий момент времени и тем самым полностью определить состояние тела. Такая же ситуация имеет место и в квантовой механике: зная начальную волновую функцию системы, можно, решая уравнение Шрёдингера, найти волновую функцию, определяющую состояние системы во все будущие моменты времени.

Реально такой путь построения микроскопической теории невозможен, т.к. число частиц в макроскопических телах очень велико, а начальные координаты и скорости молекул неизвестны. Однако именно большое число частиц в макроскопических телах приводит к появлению новых (статистических) закономерностей в поведении таких тел. Характеризующие макроскопические тела параметры испытывают с течением времени беспорядочные малые колебания (флуктуации) относительно некоторых средних значений. Задачей теории является вычисление этих средних значений, а не точных значений параметров в данный момент времени. Наличие статистических закономерностей выражается в том, что поведение средних значений не зависит от конкретных начальных условий (от точных значений начал координат и скоростей частиц). Важнейшее проявление этой закономерности – известный из опыта факт, что система, изолированная от внешних воздействий, с течением времени приходит в некоторое равновесное состояние (термодинамическое равновесие), свойства которого определяются только такими общими характеристиками начального состояния, как число частиц, их суммарная энергия и т.п. Процесс перехода системы в равновесное состояние называется релаксацией, а характерное время этого процесса – временем релаксации.

1.2 Функция распределения

Рассмотрим систему, состоящую из N частиц, для простоты считая, что частицы не имеют внутренних степеней свободы. Такая система описывается заданием $6N$ переменных: $3N$ координат x_i и $3N$ импульсов p_i частиц, совокупность этих переменных (p, x) . Понятие функции распределения естественно возникает, если рассмотреть пространство $6N$ измерений, соответствующее значениям координат и импульсов частиц; оно называется фазовым пространством. Каждому моменту времени t соответствуют определённые значения всех x и p , т.е. некоторая точка в фазовом пространстве, изображающая состояние системы в данный момент. С течением времени значения x и p , т.е. некоторая точка в фазовом пространстве, изображающая состояние системы в данный момент. С течением времени значения x и p меняются, так что точка в фазовом пространстве движется.

Среднее значение $\bar{f}$ по заданному интервалу времени некоторой функции координат и импульсов $f(x, p)$ равно

$$\bar{f} = \int f(x, p) \omega(x, p) dx dp \quad (4)$$

(интегрирование по координатам производится по всему объёму системы, по импульсам – от $-\infty$ до ∞).

Функция $\omega(x, p)$ называется функцией распределения по координатам и импульсам частиц. Она удовлетворяет условию нормировки

$$\int \omega(x, p) dx dp = 1$$

$\omega dx dp$ – вероятность того, что система находится в элементе $dx dp$ фазового пространства.

Если система не находится в состоянии термодинамического равновесия, функция распределения зависит, кроме x и p , от времени t . В этом случае следует считать, что интеграл усреднения мал по сравнению с временем релаксации.

1.3 Распределение Гиббса

Распределения Гиббса – равновесные распределения вероятностей пребывания систем состоящих из большого числа частиц в состояниях, реализуемых в различных физических условиях. Распределения Гиббса – фундаментальные законы статистической физики установлены Дж.У.Гиббсоном в 1901 и обобщены Дж. Фон Нейманом в 1927 для квантовой статистической механики. Все распределения Гиббса соответствуют максимуму информационной энтропии при различных дополнительных условиях: микроканоническое распределение Гиббса – при постоянном числе частиц и энергии; каноническое распределение Гиббса – при постоянном числе частиц и заданной средней энергии; большое каноническое распределение Гиббса – при заданных средней энергии и среднем числе частиц. Все распределения Гиббса являются наиболее вероятными распределениями, но при различных условиях. Для вычисления термодинамических потенциалов все распределения Гиббса эквивалентны, т.е. если с помощью одного из распределений Гиббса вычислить соответствующий ему термодинамический потенциал, то затем при помощи термодинамических соотношений можно найти все другие термодинамические потенциалы, соответствующие другим ансамблям.

Большое каноническое распределение Гиббса – распределение вероятности состояний статистического ансамбля систем, которые находятся в тепловом и материальном равновесии со средой и могут обмениваться с ними энергией и частицами при постоянном объёме; соответствует большому каноническому ансамблю Гиббса

Рассуждения в предыдущем параграфе носили формальный характер, т.к. нахождение функции распределения требует знания всех x и p во все моменты времени, т.е. решения уравнений движения с соответствующими начальными условиями. Основным положением статистической физики является утверждение о возможности из общих соображений определить эту функцию для системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия. Прежде всего, исходя из сохранения числа частиц при движении, можно показать, что функция распределения является интегралом движения системы.

Гиббс Джозайя Вилард (1839 – 1908 г) - американский физик – теоретик. Образование получил в Йельском университете. С 1871 профессор математической физики того же университета, где работал до конца жизни.

При движении замкнутой системы её энергия не меняется, поэтому все точки в фазовом пространстве, изображающие состояние системы в разные моменты времени должны, должны лежать на некоторой гиперповерхности, соответствующей начальному значению энергии. Движение системы из многих частиц носит крайне запутанный характер, поэтому с течением времени точки, описывающие состояние распределяются по поверхности постоянной энергии равномерно. Такое равномерное распределение описывают функцией распределения, которая называется микроканоническим распределением Гиббса. Эта функция позволяет вычислять средние значения всех физических величин по формуле (0), не решая уравнений движения. Интегрирую микроканоническое распределение Гиббса, получим каноническое распределение Гиббса.

Отметим, что при использовании микроканонического распределения все средние значения оказываются выраженными через энергию тела, а при использовании канонического распределения – через температуру.

В квантовой механике, характерной особенностью которой является дискретность энергетического спектра системы конечного объёма, вероятность того, что подсистема находится в квантовом состоянии с энергией E_n , в термодинамическом равновесии определяется формулой

$$\exp\left(-\frac{F}{kT}\right) = Z = \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right), \quad (5)$$

где F – свободная энергия тела.

Величина Z называется статистической суммой системы; сумма в выражении (5) берётся по всем состояниям системы. Энергетический спектр макроскопического тела фактически является очень густым, поэтому целесообразно в формуле (5) перейти от суммирования к интегрированию, введя плотность числа состояний $g(E)$, так что $g(E)dE$ есть число состояний в интервале энергий dE , тогда

$$Z = \int_0^{\infty} g(E) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dE. \quad (6)$$

Для системы, с достаточной точностью описываемой классической механикой, в формуле (6) можно перейти от суммирования по состояниям к интегрированию по координатам и импульсам системы.

Если выбрать в качестве подсистемы определённый элемент объёма всей системы, через поверхность которого частицы могут покидать подсистему и возвращаться в неё, то вероятность

нахождения подсистемы в состоянии с энергией E_n и число частиц N_n определяется большим каноническим распределением Гиббса.

1.4 Статистическое истолкование термодинамики

Важный результат статистической физики – установление статистического смысла термодинамических величин. Это даёт возможность вывести законы термодинамики из основных представлений статистической физики и вычислять термодинамические величины для конкретных систем. Термодинамическая внутренняя энергия отождествляется со средней энергией системы. Первое начало термодинамики получает тогда истолкование как выражение закона сохранения энергии при движении составляющих тело частиц.

Формально суммирование по формуле (5) проводится по всем состояниям с энергией E_n , но фактически существенно лишь относительно небольшое их число с энергией вблизи средней энергии. Число $\Delta\bar{l}$ этих существенных состояний поэтому естественно определить, ограничив суммирование в формуле (5) интервалом $\Delta\bar{l}$, заменив E_n на среднюю энергию и вынося экспоненту из-под знака суммы. Тогда сумма даст $\Delta\bar{l}$ и формула (5) примет вид: $\exp[-(F - \bar{E})/kT] = \Delta\bar{l}$. С другой стороны, согласно термодинамике, $F = E - TS$, что даёт связь энтропии с числом микросостояний, иначе говоря, со статистическим весом макроскопического состояния, пропорциональным его вероятности

$$S = k \ln \Delta\bar{l}. \quad (7)$$

При температуре абсолютного нуля любая система находится в определённом (основном) состоянии, так что $\Delta\bar{l} = 1$, $S = 0$. Это утверждение выражает собой третье начало термодинамики. Здесь существенно, что для однозначного определения энтропии нужно пользоваться именно квантовой формулой; в чисто классической статистической физике энтропия определена только с точностью до произвольного слагаемого.

Смысл энтропии как меры вероятности состояния сохраняется и для неравновесных состояний. В этом случае формулу (7) следует рассматривать как общее определение энтропии состояния. Ясно, что в природе «самопроизвольно» (т.е. в замкнутой системе) могут идти лишь процессы, приводящие к увеличению вероятности состояния. Обратные процессы являются крайне маловероятными. (Энтропия системы пропорциональна числу частиц в ней, поэтому статистические веса двух физически достаточно близких состояний, будучи пропорциональны $\exp(-S/k)$, различаются очень сильно). Это даёт статистическое обоснование закону возрастания энтропии, согласно которому энтропия замкнутой системы может только увеличиваться. В состоянии равновесия энтропия имеет максимально возможное в данных внешних условиях значение. Следовательно, равновесное состояние является состоянием с максимальным статистическим весом, т.е. наиболее вероятным состоянием.

Из определения (7) следует, что энтропия аддитивна, т.е. энтропия тела, состоящего из слабовзаимодействующих частей, равна сумме энтропий этих частей. Это даёт возможность вычислить энтропию в важном случае, когда тело состоит из частей, которые находятся в равновесии сами по себе, но не друг с другом. Отметим, что формулы статистической физики, будучи справедливы для систем из большого числа частиц, подразумевают переход к термодинамическому пределу, когда число частиц в теле N и объём V стремятся к бесконечности, а плотность N/V остаётся конечной. Именно в этом пределе термодинамические потенциалы, определяемые распределением Гиббса, оказываются пропорциональными объёму.

2. ЭНТРОПИЯ БОЛЬЦМАНА

Как показано выше, формула, связывающая энтропию с числом микросостояний выводится из распределения Гиббса (1901), но вероятностная трактовка понятия энтропии была дана значительно Л.Больцманом (1844-1906), гораздо раньше (1878), хотя так называемое соотношение Больцмана было представлено М.Планком лишь в 1906 в первом издании лекций по теории теплового излучения.

2.1 Принцип Больцмана

Л.Больцман **вероятностную** трактовку понятия энтропии. Он показал, что энтропия системы может относиться к количеству возможных «микросостояний» (микроскопических состояний), согласующихся с их термодинамическими свойствами.

Макросостояние - состояние системы в целом. Его можно охарактеризовать такими параметрами, как, например, давление, температура, объём. Микросостояние – это состояние каждого объекта, входящего в состав данной системы, в отдельности. Каждому макросостоянию отвечает огромное число **микросостояний**. Для химических

систем, характеризующихся очень большим количеством объектов (1 моль соответствует $6.02 \cdot 10^{23}$ частиц), число микросостояний также очень велико и величина энтропии определяется относительной свободой их перемещения.

В случае идеального газа микросостояние определено как позиции, так и импульсы (моменты движения) каждого составляющего систему атома. Связность требует рассматривать только те микросостояния, для которых: (1) месторасположения всех частей расположены в рамках сосуда, (2) для получения общей энергии газа кинетические энергии атомов суммируются. Больцман предложил рассматривать энтропию как меру статистического беспорядка в замкнутой термодинамической системе. Все самопроизвольно протекающие процессы в замкнутой системе, приближающие систему к состоянию равновесия и сопровождающиеся ростом энтропии, направлены в сторону увеличения вероятности состояния. Всякое состояние макроскопической системы, содержащей большое число частиц, может быть реализовано многими способами. Термодинамическая вероятность W состояния системы – это число способов, которыми может быть реализовано данное состояние макроскопической системы, или число микросостояний, осуществляющих данное макросостояние. По определению термодинамическая вероятность $W \gg 1$. Например, если в сосуде находится 1 моль газа, то возможно огромное число N способов размещения молекулы по двум половинкам сосуда: $N = 2^{N_A}$ где N_A – число Авогадро. Каждый из них является микросостоянием. Только одно из микросостояний соответствует случаю, когда все молекулы соберутся в одной половинке (например, правой) сосуда. Вероятность такого события практически равна нулю. Наибольшее число микросостояний соответствует равновесному состоянию, при котором молекулы равномерно распределены по всему объёму. Поэтому равновесное состояние является наиболее вероятным. Равновесное состояние с другой стороны является состоянием наибольшего беспорядка в термодинамической системе и состоянием с максимальной энтропией.

Термодинамическая вероятность – число способов, которыми может быть реализовано состояние физической системы. В термодинамике состояние физической системы характеризуется определёнными значениями плотности, давления, температуры и др. измеримых величин. Перечисленные величины определяют состояние системы в целом (её макросостояние). Однако при одной и той же плотности, температуре и т.д. частицы системы могут различными способами распределиться в пространстве и иметь различные импульсы. Каждое данное распределение частиц называется микросостоянием системы. Термодинамическая вероятность (обозначается W) равна числу микросостояний, реализующих данное макросостояние, из чего следует, что $W \geq 1$. Термодинамическая вероятность не является вероятностью в математическом смысле. Она применяется в статистической физике для определения свойств систем, находящихся в термодинамическом равновесии (для них термодинамическая вероятность имеет максимальное значение). Для расчёта термодинамической вероятности существенно, считаются ли частицы системы различимыми или неразличимыми. Поэтому классическая и квантовая механика приводят к разным выражениям для термодинамической вероятности.

Энтропия S системы и термодинамическая вероятность W связаны между собой следующим образом:

$$S = k \ln W, \quad (7a)$$

Замечание. Уравнение (7) часто называют соотношением Больцмана. Оно даже написано на его надгробии. Юмор, однако, в том, что Больцман никогда этой формулы не выводил. Это сделал М. Планк в первом издании лекций по теории теплового излучения (1906). Поэтому эту формулу нельзя называть соотношением Больцмана и даже Больцмана-Планка. Это – уравнение Планка-Больцмана! Планку же принадлежит введение в эту формулу постоянной k , что сделало энтропию размерной. Сам Больцман говорил только о пропорциональности между энтропией и логарифмом вероятности состояния. Термин «принцип Больцмана» был введен Эйнштейном; он же использовал обращенную форму этого принципа: $W = e^{S/k}$. Важно также учитывать, что к атомистической теории Планк относился вполне отрицательно, т.к. принципу возрастания энтропии, как и принципу сохранения энергии, он приписывал применимость во всех без исключения случаях, в то время как, по Больцману, первый из этих принципов являлся только вероятностным законом, который как таковой допускает исключения.

Здесь энтропия S считается известной из эксперимента, а вероятность состояния W подлежит определению. Поэтому вторая часть второго начала термодинамики означает переход от искусственно созданного порядка к более вероятному беспорядку. В правую часть формулы (7a) следует ввести (особенно в случае неоднородных систем) постоянное слагаемое, т. е. величину, которая зависит лишь от числа молей в составных частях системы и не зависит от переменных, характеризующих её состояние. В общем случае формула (7) имеет вид

$$S = k \ln W + \text{const} \quad (7b)$$

2.2 Вывод формулы Планка-Больцмана

При выводе формулы (7) обычно предполагается априорная связь между энтропией и вероятностью, потому что эти две величины изменяются в одном направлении. Согласно принципу Клаузиуса, всякая изолированная система эволюционирует так, что её энтропия всегда возрастает, причём эта эволюция

направлена всегда к более вероятным состояниям. То есть в изолированной системе при самопроизвольном процессе вероятность последовательных состояний системы растёт вместе с энтропией этих состояний.

Тогда можно записать

$$S = f(W),$$

где W – вероятность, а f – некоторая возрастающая функция. Вид этой функции можно установить, если использовать свойства энтропии и вероятности. Энтропия системы равна сумме энтропий составляющих систему частей. Вероятность состояния системы равна произведению вероятностей состояния составляющих систему частей. Предположим, что число компонент системы равно двум. Тогда

$$S = S_1 + S_2,$$

$$W = W_1 \cdot W_2,$$

где индексы 1 и 2 соответствуют двум компонентам системы. Отсюда следует

$$f(W_1 \cdot W_2) = f(W_1) + f(W_2).$$

Продифференцируем последнее уравнение последовательно по W_1 и W_2 . Получим

$$W_2 \cdot f'(W_1 \cdot W_2) = f'(W_1),$$

$$f'(W_1 \cdot W_2) + W_1 \cdot W_2 f'(W_1 \cdot W_2) = 0.$$

Последнее выражение перепишем в виде

$$f'(W) + W \cdot f''(W) = 0.$$

Общее решение этого дифференциального уравнения имеет вид

$$f(W) = a \cdot \ln W + C,$$

где a и C – постоянные интегрирования. Отвлекаясь от постоянной C и, учитывая соотношение $f(W) = S$, получим формулу Больцмана

$$S = a \cdot \ln W. \quad (8)$$

Логарифм в этом выражении свидетельствует о том, что энтропия – величина аддитивная ($S_{1+2} = S_1 + S_2$), тогда как число комплексов W мультипликативно ($W_{1+2} = W_1 \cdot W_2$).

Энтропия системы в некотором состоянии пропорциональна логарифму вероятности этого состояния.

Мы привели современный вывод формулы Больцмана. Исторически всё было несколько иначе.

Больцман выводил свою формулу, на базе статистической физики.

В современных обозначениях он писал

$$S = a \cdot W \quad (9)$$

где a – некая константа, $W(N)$ – функция, зависящая от числа компонентов системы.

Из статистической физики следует, что:

$$W = \ln \frac{N!}{N_1! \cdot N_2! \cdot \dots \cdot N_m!} \quad (10)$$

где N – общее число молекул газа, находящегося в рассматриваемом объеме. N_i – число молекул, движущихся со скоростями, соответствующими i -ой ячейке условного пространства скоростей.

Замечание. Состояние системы можно охарактеризовать его вероятностью W . Например, N молекул могут расположиться в левой и правой половинах сосуда 2^N способами. Число размещений n молекул в левой и $N-n$ молекул в правой половинах равно

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

Максимум z достигается при $n = N/2$ – равномерном распределении. Вероятность нахождения n молекул в

левой части сосуда равна $W = \frac{N!}{n!(N-n)!2^N}$ – её максимум при $n = 0,5N$. Число способов распределения

молекул (состояния системы) называется **термодинамической вероятностью** $W \gg 1$. Максимальное значение термодинамическая вероятность достигает при равновесном состоянии. Энтропия также максимальна при равновесии.

Условие

$$i = 1, 2, \dots, m$$

означает, что все N молекул распределены по соответствующим ячейкам пространства скоростей, в количествах $N_1, N_2, \dots, N_k$, учитываемых уравнением (10). Согласно (10) перестановка молекул, находящихся внутри каждой из ячеек, не влияет на величину W . Отсюда следует, что подсчитанная по формуле (10) величина W соответствует числу возможных микросостояний системы (в частности газа), при котором макросостояние системы остаётся неизменным.

Если фазовое пространство разбито на M ячеек, то $W = \frac{(N + M - 1)!}{(N - 1)!M!}$

Таким образом, выведенная самим Больцманом формула имела вид:

$$S = a \cdot \ln \frac{N!}{N_1! \cdot N_2! \cdot \dots \cdot N_m!} \quad (11)$$

Дальнейшее – дело рук Макса Планка. Прежде всего Планк показал, что $a = 1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/градус = $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К, назвал эту постоянную константой Больцмана, k_B или просто k , и утвердил размерность энтропии (в системе СИ - джоуль/градус). Оказалось, что фундаментальная мировая постоянная Больцмана $k = R/N_A$, где $R = 8,31$ Дж/(моль*К) - молярная газовая постоянная; $N_A = 6,06 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ - число Авогадро; W - статистический вес: число способов осуществления данного состояния. Далее Планк упростил формулу (11), придав ей канонический вид, в каковом она запечатлена на надгробии Больцмана и которая в литературе называется соотношением Больцмана.

М.Планк преобразовал формулу Больцмана

$$S = a \cdot [\ln N! - \ln(N_1! \cdot N_2! \cdot \dots \cdot N_k!)]$$

использовав для этого математическую формулу Стирлинга, справедливую для больших значений N :

$$\ln(N!) = N \ln N - N \quad (12)$$

Формула Стирлинга имеет вид $\ln n! \approx n(\ln n - 1)$, а в более грубом виде $\ln n! \approx n \ln n$. Основанием для такого огрубления служит тот факт, что относительная погрешность такой замены в соответствии с числом Лошмидта, $N_L = 2,687 \cdot 10^{19}$ 1/см³ выражающего количество молекул идеального газа, находящихся в 1 см³ при нормальных условиях, составляет: для 1 см³ – 2,3%, для 1 м³ – 1,7% и т.д. В то же самое время многие из реально существующих природных систем имеют несравненно большие размеры, что делает указанное огрубление оправданным.

Тогда

$$S = a \cdot [N \ln N - N - (\sum N_i \ln N_i - \sum N_i)]$$

С учетом условия $\sum_{i=1}^m N_i = N$, выражение для S приводится к виду:

$$S = a \cdot [N \ln N - \sum (N_i \ln N_i)] \quad (13)$$

Далее Планк ввел в рассмотрение вероятности различных состояний молекул, определив их как:

$$p_i = \frac{N_i}{N} \quad (14)$$

При этом второе слагаемое в правой части (1.8) можно представить как:

$$\sum (N_i \ln N_i) = \sum [p_i N (\ln p_i + \ln N)] = N \sum (p_i \ln p_i) + N \ln N \sum (p_i) \quad (15)$$

С учетом известного из теории вероятностей условия нормировки $\sum p_i = 1$, подстановка (15) в (13) приводит выражение для S к окончательному виду:

$$S = -a \sum_{i=1}^k p_i \ln p_i \quad (16)$$

Что представляет собой несколько иную запись соотношения Больцмана.

Проделанные Планком с помощью формулы Стирлинга чисто формальные преобразования не только позволили получить новое выражение для исчисления энтропии, но помогли более глубоко осознать смысл вычисляемой величины H . Выражение (16) позволяет сделать два важных вывода:

1. Введение в формулу энтропии значений вероятностей расширило рамки применимости этой формулы далеко за пределы исследуемых термодинамикой молекулярных систем. Символ p_i может обозначать вероятность не только тех или иных состояний молекул, но и различных состояний элементов любых систем (в частности, вероятностей появления букв текста или других символов передаваемых сообщений).

2. Выражение (16) соответствует полной энтропии системы. Поделив подсчитанную по формуле (11) величину на N_i , можно определить усредненную величину энтропии S , относящуюся к одному элементу рассматриваемой системы, т.е. (13).

Забегаая вперёд, отметим, что именно в таком виде использовал функцию энтропии Шеннон для определения среднего значения энтропии одной буквы текста (опустив знак усреднения, и заменив по дороге натуральный логарифм на двоичный).

Таким образом, энтропия

$$S = \frac{A}{T} = \frac{\Delta Q}{T} = k \ln W,$$

где A - работа при изотермическом процессе.

При абсолютном нуле температуры $T=0$ состоянию термодинамической системы соответствует минимальный беспорядок - состояние системы наиболее достоверно, его вероятность $W=1$, т.е. энтропия системы равна нулю:

$$S = k \ln 1 = 0 - \text{тепловая теорема Нернста.}$$

В соотношение Больцмана входят два параметра: W и a (впоследствии покажем, что $a=k$). Сначала уточним понятие термодинамической вероятности W .

2.3 Термодинамическая вероятность

Рассмотрим идеальный газ, имеющий N молекул и находящийся в состоянии, которое характеризуется с давлением P и объёмом V . Но знание макроскопического состояния ничего не говорит о положении и скорости каждой молекулы. Это означает, что данное макроскопическое состояние может быть реализовано очень большим числом различных микросостояний. Состояние каждой из N молекул определяется 6-ю параметрами: положение – значениями трёх её координат, скорость – тремя её составляющими по направлению трёх осей координат. Гипотеза молекулярного хаоса или элементарного беспорядка требует независимости параметров каждой молекулы от параметров других молекул. Микроскопическое состояние рассматриваемого газа в данный момент времени определяет совокупность $6N$ параметров. Однако макроскопическое состояние газа зависит от значительно меньшего числа параметров. Это состояние зависит от кинетической энергии молекул, а не от направления их скоростей, и с другой стороны из-за одинаковости молекул перестановка их кинетических энергий не меняет макроскопического состояния газа.

Данное макроскопическое состояние может быть реализовано некоторым числом микросостояний. Микросостояние означает некоторое распределение, где каждая различимая (по Больцману) молекула имеет данную кинетическую энергию и все микросостояния, согласно гипотезе, равновероятны. Ясно, что из двух состояний то, которое может быть реализовано с помощью большего числа микросостояний, имеет большую вероятность. **Термодинамическая вероятность состояния W выражается числом микросостояний, позволяющих реализовать это состояние.** Величину W иногда называют статистическим весом или просто вероятностью состояния.

Термодинамическая вероятность (число состояний системы) и вероятность математическая - взаимно обратные величины: $W=1/w$.

Статистический вес состояния, W , – термодинамическая вероятность, выражающая число микросостояний, посредством которых может быть реализовано данное макросостояние какой-либо термодинамической системы, например, состояние с заданной полной энергией, т.е. W - количество перестановок молекул идеального газа, не влияющее на макросостояние системы. Так как W может быть только натуральным числом (1, 2, 3, ...), то энтропия Больцмана должна быть неотрицательной - исходя из свойств логарифма. С увеличением W - числа способов, которым может быть реализовано данное состояние вещества, – возрастает энтропия S . Стремление системы к беспорядку проявляется тем больше, чем выше температура. Произведение изменения энтропии системы на температуру $T\Delta S$ количественно оценивает эту тенденцию и называется энтропийным фактором. Размерность энтропии определяется размерностью константы Больцмана. Для вещества величина энтропии обычно дается в расчете на 1 моль, тогда её размерность Дж/(К•моль).

Вероятность W является однозначной функцией состояния системы, достигает своего максимального значения, когда система приходит в термодинамическое равновесие и обладает свойством мультипликативности, то есть W системы, состоящий из N невзаимодействующих между собой частей, равна произведению вероятностей этих частей:

$$W = W_1 W_2 \dots W_N = \prod_{i=1}^N W_i \quad (17)$$

Энтропия Больцмана является аддитивной величиной или, иначе говоря, энтропия S системы, состоящей из невзаимодействующих частей равна сумме энтропий этих частей:

$$S = k \ln W = k \ln \prod_{i=1}^N W_i = k \sum_{i=1}^N \ln W_i = \sum_{i=1}^N S_i \quad (18)$$

Итак, энтропия связана с вероятностью. Можно создать искусственно замкнутую изолированную систему с очень маловероятной структурой. Если предоставить эту систему самой себе, то она будет эволюционировать в сторону более вероятной структуры. Вероятность имеет естественную тенденцию к возрастанию, как и энтропия.

Величина W даёт ответ на вопрос: сколькими способами можно произвести перестройки внутри системы, так, чтобы внешний наблюдатель не заметил её. В формулировке вопроса учтено то существенное, что характеризует переход от мира атомов к макроскопической системе, а именно слепота внешнего наблюдателя по отношению к индивидуальностям атомов, образующих систему. Термодинамика имеет дело только с усредненным поведением огромных совокупностей атомов, причем поведение каждого отдельного атома не играет роли. Если внешний наблюдатель, изучающий термодинамику, не заметил, что в системе произошло изменение, то состояние системы считается неизменным.

Допустим, что имеется одна изолированная вселенная, состоящая из двух систем, таких, что все атомы первой из них находятся в возбуждённом состоянии, а все атомы второй - в невозбуждённом. Так как все атомы первой системы возбуждены, то возбуждение не может переноситься внутри данной системы, и существует только одно возможное распределение этих атомов, следовательно, $W=1$. Согласно формуле Больцмана, энтропия такой системы равна нулю, и такой локализованный «сгусток» энергии обладает идеальным качеством. Но наступит момент, когда возбуждение с какого-нибудь одного атома системы 1 перенесётся на какой-либо атом системы 2. После этого возбуждения в первой системе могут быть распределены по атомам многими различными способами, и хотя внешний наблюдатель ничего этого не замечает, значение величины W намного увеличилось: оно равняется числу различных способов выбора одного невозбуждённого атома в системе 1. Соответственно энтропия этой системы тоже возросла, система стала более хаотической, поскольку мы не знаем, где именно находится единственный невозбуждённый атом. Энтропия системы 2 тоже возрастает. Первоначально она была тоже равна нулю, так как в ней вообще не было возбуждённых атомов и существовало их единственное расположение в системе 1. Когда же в неё перенеслось одно возбуждённое состояние из системы 1, и один атом в системе 2 стал возбуждённым, то появилось огромное число возможностей выбора положений этого атома в данной системе, и энтропия её увеличилась. При дальнейшем прослеживании изменения начального состояния этих систем, можно прийти к выводу, что максимум энтропии данной системы достигается тогда, когда отношение числа возбуждённых атомов к числу невозбуждённых в первой системе равно аналогичному отношению во второй системе, то есть когда температуры обеих систем стали равны. Охлаждение температуры до теплового равновесия соответствует возрастанию её энтропии до максимального значения.

Тепловое равновесие - это пример динамического равновесия, в основе которого лежит беспрестанное движение, и внешне воспринимаемое спокойствие - не более чем иллюзия. Существует важная особенность динамического равновесия. Тепловое равновесие соответствует максимуму энтропии вселенной. Оно также соответствует некоторому термодинамическому состоянию систем, которое может быть достигнуто максимальным числом способов. Если представить вселенную, в которой возбуждённые атомы могут распределяться по системам различными способами, то при этом различные распределения могут соответствовать разным термодинамическим состояниям, и вообще, каждому термодинамическому состоянию будет соответствовать много различных распределений атомов. Поэтому любому термодинамическому состоянию можно приписать вероятность, связанную с числом различных способов, которыми оно может быть достигнуто на микроуровне. При этом, чем больше способов, которыми может быть достигнуто данное состояние, тем выше его вероятность. Если число способов, которыми может быть достигнуто данное состояние велико, то возбуждённые атомы с большей вероятностью создадут ту конфигурацию, которое ему соответствует. Однородное распределение атомов, которое можно определить как состояние, достигаемое максимальным числом способов, является наиболее вероятным состоянием вселенной. Иными словами, тепловое равновесие соответствует наиболее вероятному состоянию вселенной.

Все естественные процессы должны сопровождаться рассеянием энергии, что означает распространение энергии, как путём перемещения носителя энергии, так и путем её перехода от одного носителя к другому. Рассеяние энергии означает также утрату упорядоченности в движении носителей энергии и увеличение энтропии. Возрастание энтропии означает переход системы из менее вероятного состояния в более вероятное. По существу все процессы в мире сводятся к проявлениям всеобщего рассеяния энергии, что ведет к хаосу. Но спад к всеобщему хаосу не монотонен - в некоторой локальной области он может уменьшаться, но это происходит за счет возникновения еще большего хаоса где-то в другом месте.

Ведение понятия термодинамической вероятности позволило разъяснить смысл соотношения Больцмана.

В условиях равновесия энтропия - функция состояния системы, которую можно измерить или вычислить теоретически. Но стоит изолированной системе отклониться от равновесия - возникает свойство энтропии - она только возрастает.

Представим соотношение Больцмана в виде

$$p = e^{S/k}$$

и обратим внимание на то, что статистический вес состояния системы p экспоненциально растёт с ростом S . Иными словами, менее упорядоченное состояние (большой хаос) имеет больший статистический вес, т. к. оно может быть реализовано большим числом способов. Следовательно, энтропия - мера неупорядоченности системы.

Из-за случайных переключиваний растёт беспорядок на столе, в комнате. Порядок создается искусственно, беспорядок - самопроизвольно, т. к. ему отвечает большая вероятность, большая энтропия. Разумная деятельность человека направлена на преодоление разупорядоченности. Важно, что если первое начало термодинамики (закон сохранения энергии) - закон абсолютно строгий, это детерминированный закон, то второе начало термодинамики - закон возрастания энтропии - закон статистический (вероятностный).

Существует определённая вероятность того, что молекулы, находящиеся в кубике размером 1 см^3 могут все собраться в одной половине этого кубика. Вероятность для одной молекулы находиться в правой части кубика: $q_1=1/2$. При нормальных условиях в 1 см^3 содержится число молекул $2,7 \cdot 10^{19}$ (число Лошмидта), тогда вероятность того, что все молекулы соберутся в правую половину кубика равна $(0.5)^{2,7 \cdot 10^{19}}$. Это исчезающе малая величина.

Работа Больцмана оказалась прорывом в совершенно новую область: в физику вошла вероятность, статистические законы. Это значит, что хотя и редко, но энтропия может и убывать.

2.4 Константа Больцмана

Рассмотрим идеальный газ, содержащий 2 моля, т. е. $2N_A$ молекул, в сосуде объёма $2V$. Мысленно разделим сосуд на две равные части A и B . Перегородок в сосуде нет. Рассмотрим только положения молекул, т.е. их распределение между этими частями сосуда. Молекулы все одинаковы и каждое распределение определяется числом молекул n , находящихся в части A . Число молекул в части B равно тогда $2N-n$. Опустим для простоты записей индекс « A », обозначающий число Авогадро. Состояние, определяемое числом молекул n в части A , может быть реализовано с помощью микросостояний, число которых определяется числом сочетаний из $2N$ молекул по n

$$W = C_{2N}^n = \frac{(2N)!}{(2N-n)!n!} \quad (19)$$

Значение W максимально при $N = n$, т.е. при равномерном распределении газа между частями A и B . Такое распределение наиболее вероятно. Число микросостояний, позволяющих его реализовать, равно

$$W = C_{2N}^n = \frac{(2N)!}{(N!)^2} \quad (20)$$

Следовательно, всякое распределение, в котором число n отлично от N будет стремиться к такому распределению, когда $n = N$.

Возьмём в качестве начального состояния очень маловероятное, когда все молекулы сосредоточены в части A сосуда. Получим для такого состояния $W_1 = 1$. Конечное, наиболее вероятное состояние, как показано выше, имеет вероятность $W_2 = \frac{(2N)!}{(N!)^2}$

Подставляя эти два значения термодинамической вероятности в (18), получим

$$S_1 - S_2 = a(\ln W_2 - \ln W_1) = a \left(\ln \frac{(2N)!}{(N!)^2} - \ln 1 \right) \quad (21)$$

Используя приближённую формулу Стирлинга при больших N [$\ln(N!) = N(\ln N - 1)$], находим

$$S_2 - S_1 = a[\ln(2N)! - 2\ln(N!)] = 2aN \ln 2. \quad (22)$$

В то же время при изотермическом процессе расширения двух молей идеального газа от объёма V к объёму $2V$ изменение энтропии равно

$$S_2 - S_1 = 2R \ln 2. \quad (23)$$

Приравнявая эти два изменения энтропии и учитывая, что $N = N_A$, получим

$$a = \frac{R}{N_A} = k, \quad (24)$$

где $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К есть постоянная Больцмана. Подставляя это значение a в (22) получаем

$$S = k \cdot \ln W. \quad (25)$$

Энтропия, соответствующая данному состоянию, равна произведению постоянной Больцмана на натуральный логарифм термодинамической вероятности этого состояния.

Константа Больцмана (k или k_B) - физическая постоянная, определяющая связь между температурой и энергией. Она играет ключевую роль в статистической механике. В системе СИ $k=R/N_A=1,38\cdot 10^{-23}$ Дж/К = $1,38\cdot 10^{-16}$ эрг/град – постоянная Больцмана ($k=1,3806505(24)\cdot 10^{-23}$ Дж·К⁻¹), $k= 3,31\cdot 10^{-24}$ эе (эе - энтропийная единица, 1 эе = 1 кал/град). В принципе, постоянная Больцмана может быть получена из определения абсолютной температуры и других физических постоянных. Однако, вычисление постоянной Больцмана с помощью основных принципов слишком сложно и невыполнимо при современном уровне знаний. В естественной системе единиц Планка естественная единица температуры задается так, что постоянная Больцмана равна единице. Универсальная газовая постоянная определяется как произведение постоянной Больцмана на число Авогадро, $R=kN_A$. Газовая постоянная более удобна, когда число частиц задано в молях. В однородном идеальном газе, находящемся при абсолютной температуре T , энергия, приходящаяся на каждую степень свободы, равна $kT/2$. При комнатной температуре (300К) эта энергия составляет $2,07\cdot 10^{-21}$ Дж, или 0.013 эВ. В одноатомном идеальном газе каждый атом обладает тремя степенями свободы, соответствующими трём пространственным осям, что означает, что на каждый атом приходится энергия в $3/2kT$.

Замечание. В различных разделах информатики используются разные значения константы k . Так если $k=1$, то энтропия измеряется в натах, если $k=1/\ln 2$, то энтропия измеряется в битах. В случае макроскопической термодинамики имеем физическую шкалу $k=1,38\cdot 10^{-23}$ Дж/град.

2.5 Флуктуации

Рассмотрим один простой пример применения понятия вероятности в физике. Предположим, что ансамбль из N частиц находится в ящике, разделенном на два равных отделения. Требуется найти вероятность различных распределений частиц между отделениями, т. е. найти вероятность обнаружить N_1 частиц в первом отделении (и $N_2=N - N_1$ частиц во втором).

Комбинаторный анализ позволяет легко сосчитать число способов, которыми получается каждое из различных распределений N частиц. Например, при $N = 8$ поместить восемь частиц в одну половину ящика можно лишь одним способом. Но если предположить, как это делается в классической физике, что все частицы различимы, то поместить одну частицу в одном отделении, а остальные семь - в другом отделении ящика можно восемью различными способами. Распределить восемь частиц поровну между двумя половинами ящика можно $8!/4=70$ различными способами. Аналогичным образом при любом N можно указать число W способов, которыми можно получить любое заданное распределение $\{N_1, N_2\}$, или, как принято говорить в физике, *комплексов*. Оно определяется выражением $W=N!/N_1N_2!$. Чем больше число комплексов в любом ансамбле частиц, тем меньше отличаются между собой числа N_1 и N_2 . Число комплексов максимально, когда частицы поровну распределены между двумя отделениями ящика. Кроме того, чем больше N , тем больше отличаются между собой числа комплексов, соответствующие различным распределениям. При значениях N порядка 10^{23} , достижимых в макроскопических системах, подавляющее большинство распределений соответствует случаю $N_1=N_2=N/2$. Следовательно, для систем, состоящих из большого числа частиц, все состояния, отличающиеся от состояния, которое соответствует равномерному распределению, маловероятны.

В состоянии равновесия происходит в системе выравнивание температур T , плотностей ρ и $S \rightarrow S_{max}$, т. е. система находится в состоянии максимально возможной неоднородности. Однако возможны отклонения от наиболее вероятного значения температуры ΔT , сгущения и разряжения газа ($\Delta \rho$). Эти отклонения называются флуктуациями. Они тем менее вероятны, чем больше число молекул. Рассчитаем распределение по двум ящикам для 2; 4; 6; ... ; 12 молекул (Табл. 1).

Табл. 1. Распределение молекул по двум ящикам и статистический вес.

N молекул					
2	4	6	8	10	12
2/0 1	4/0 1	6/0 1	8/0 1	10/0 1	12/0 1
1/1 2	3/1 4	5/1 6	7/1 8	9/1 10	11/1 12
0/2 1	2/2 6	4/2 15	6/2 28	8/2 45	10/2 66

	1/3 4	3/3 20	5/3 56	7/3 120	9/3 220
	0/4 1	2/4 15	4/4 70	6/4 210	8/4 495
		1/5 6	3/5 56	5/5 252	7/5 792
		0/6 1	2/6 28	4/6 210	6/6 924
			1/7 8	3/7 120	5/7 792
			0/8 1	2/8 45	4/8 495
				1/9 10	3/9 220
				0/10 1	2/10 66
					1/11 12
					0/12 1

Из таблицы видно, как меняется характер распределения при увеличении числа частиц N : чем больше N , тем острее распределение, т. е. тем меньше вероятность крайних распределений. При $N=2$, статистический вес состояния, при котором все молекулы собрались, например, в левом ящике всего в два раза меньше состояния с равномерным распределением. При $N=12$ это соотношение уже не 1:2, а 1:924. Итак, вероятность заметного отклонения от наиболее вероятного состояния убывает с ростом N . Эти отклонения и есть флуктуации.

При большом числе молекул число способов их равномерного распределения по двум ящикам равно

$$p = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2}\right)!} \quad (26)$$

На всякий случай дадим вывод приведённых здесь формул для расчёта распределения N молекул по двум ящикам.

Напомним некоторые положения теории вероятности.

а) При бросании кости, на 6 гранях которой нарисованы кружки от 1 до 6, выпадает какая-то одна грань. Выпадение, например, трех очков происходит с вероятностью $W=1/6$. Сумма вероятностей всех возможных событий равна единице. В процессе бросания кости статистический вес состояния системы p , или число способов осуществления данного состояния равно 6. Сравнивая параметры W и p , находим связь между ними

$$p = 1/W.$$

б). Если бросаем две кости, то число различных возможностей равно произведению $6*6=36$. Вероятность выпадения тройки на первой кости и четверки на второй равно произведению двух вероятностей (это независимые события), т. е. $W_1*W_2=(1/6)*(1/6)=1/36$. В этом случае числа p для независимых событий также перемножаются, т. е.

$$p = p_1 * p_2.$$

Энтропия такой системы равна сумме энтропий

$$S = k \ln p = k \ln(p_1 * p_2) = k (\ln p_1 + \ln p_2) = S_1 + S_2.$$

Получим формулу для распределения N молекул по M ящикам методом математической индукции. Для этого сначала рассмотрим возможные распределения четырех молекул по двум ящикам.

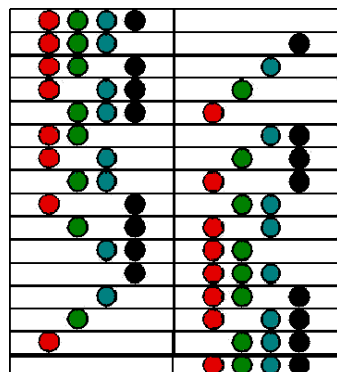


Рис 1. Состояния четырех частиц в двух ящиках

Из Рис. 1 нетрудно видеть, что возможны следующие 5 состояний системы: 4/0; 3/1; 2/2; 1/3; 0/4, где в числителе - число молекул в первом ящике, а в знаменателе - во втором. Но число способов реализации этих состояний различно: 1; 4; 6; 4; 1. Можно заметить, что эти числа являются биномиальными коэффициентами бинома Ньютона

$$(a + b)^n = a_n + C_n^0 + C_n^1 a^{n-1} b + C_n^2 a^{n-2} b^2 + \dots + C_n^n b^n, \quad C_n^m = \frac{A_n^m}{P_m} = \frac{n!}{m!(n-m)!}.$$

Если N молекул распределены по двум ящикам, то

$$C_n^m = p = \frac{N!}{N_1! N_2!} = \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!} \quad (27)$$

где N_1 и $N_2=N-N_1$ - число молекул в первом и втором ящиках, $N!=1\cdot2\cdot3\cdot\ldots\cdot N$ - факториал числа N .

Рассмотрим смысл формулы (27): $N!$ - полное число перестановок всех молекул, включающее и перестановки внутри каждого из ящиков, не дающие новых ситуаций. Чтобы исключить такие перестановки, делим $N!$ на число перестановок внутри ящиков $N_1!$ и $N_2!$ и получаем формулу (27).

Общая формула статистического веса имеет вид:

$$p = \frac{N!}{N_1!N_2!\ldots N_M!} \quad (28)$$

2.6 Экспериментальная проверка принципа Больцмана

Основываясь на статистическом поведении составляющих систему компонентов удаётся описать её термодинамическое поведение. Выявилась связь микроскопических свойств системы (W) с одним из её термодинамических свойств (S), причём энтропия – функция состояния. Оказалось, что энтропия определяется логарифмом числа микросостояний, с помощью которых может быть реализовано данное макросостояние. Следовательно, энтропия может рассматриваться как мера вероятности состояния термодинамической системы. Вероятностная трактовка второго закона термодинамики допускает самопроизвольное отклонение системы от состояния термодинамического равновесия. Такие отклонения называются **флуктуациями**. В системах, содержащих большое число частиц, значительные отклонения от состояния равновесия имеют чрезвычайно малую вероятность.

Энтропия – функция, ответственная за неупорядоченность состояния данной химической системы: чем большей хаотичностью и беспорядком (т.е. большей неупорядоченностью) характеризуется данная система, тем больше величина энтропии.

Замечание. Энтропия характеризует скорее не степень «беспорядка», как принято считать, а степень «перемешанности» частиц.

Второе начало термодинамики заключается в утверждении о том, что все самопроизвольно протекающие процессы сопровождаются увеличением суммарной энтропии системы и ее окружения. Иными словами, в любой изолированной системе с течением времени происходит возрастание степени беспорядка (энтропии). Именно энтропия указывает направление самопроизвольно протекающих процессов. Рост энтропии указывает на приближение системы к состоянию термодинамического равновесия. В состоянии равновесия энтропия принимает максимальное значение.

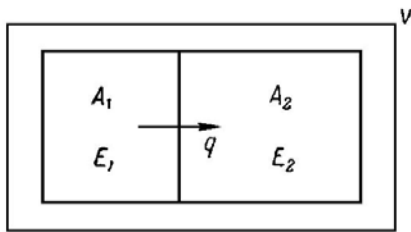


Рис. 2. Два тела A_1 и A_2 с энергиями E_1 и E_2 соответственно соприкасаются. Они могут обмениваться только теплом. Система A_1A_2 заключена в изолирующий контейнер V .

В качестве примера рассмотрим два тела, A_1 и A_2 , соприкасающихся так, что они могут обмениваться только теплом. Система A_1A_2 помещена в изолирующий контейнер V , как показано на

Рис. 2. При этих условиях полная энергия

$$E_1 + E_2 = E \quad (29)$$

системы в целом остается постоянной, но мы должны рассмотреть возможность передачи q калорий от A_1 к A_2 :

$$\Delta E_1 = -q, \Delta E_2 = +q. \quad (30)$$

Найдем наиболее вероятное распределение энергии между A_1 и A_2 . Для A_1 статистический вес W_1 есть функция E_1 , для A_2 статистический вес W_2 есть функция E_2 . Статистический вес сложной системы равен

$$W = W_1(E_1)W_2(E_2). \quad (31)$$

так как каждое микросостояние A_1 может сочетаться с любым из $W_2(E_2)$ микросостояний A_2 . Наиболее вероятно такое распределение энергий, при котором W максимально. Если W имеет максимум, то он не будет меняться при передаче небольшого количества тепла от A_1 к A_2 . Положим, что W_1 и W_2 могут рассматриваться как непрерывные функции E_1 и E_2 соответственно и что эти функции дифференцируемы. Тогда

$$\Delta W = \frac{dW}{dq}q = \left(-\frac{dW_1}{dE_1}W_2 + W_1\frac{dW_2}{dE_2} \right)q = 0 \quad (32)$$

Предыдущее условие дает:

$$\frac{1}{W_1} \frac{dW_1}{dE_1} = \frac{1}{W_2} \frac{dW_2}{dE_2} \quad (33)$$

или

$$\frac{d \ln W_1}{dE_1} = \frac{d \ln W_2}{dE_2} \quad (34)$$

Применим теперь формулу Планка-Больцмана для определения энтропий S_1 и S_2 тел A_1 и A_2 и получим:

$$\frac{1}{k} \frac{dS_1}{dE_1} = \frac{1}{k} \frac{dS_2}{dE_2}. \quad (35)$$

В нашем примере единственный вид энергии, которым обмениваются A_1 и A_2 , - это тепло, поэтому

$$\frac{dS_1}{dE_1} = \frac{dS_1}{dQ_1} = \frac{1}{T_1} \quad (36)$$

Первый член (36) выражает величину, обратную абсолютной температуре тела T_1 . Второй член в том же равенстве соответствует $1/T_2$, так что окончательно имеем:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} \quad \text{или} \quad T_1 = T_2 \quad (37)$$

Наиболее вероятное распределение энергий между E_1 и E_2 получается при равенстве температур. Полученная система формул согласуется с общеизвестными экспериментальными результатами. Решающим пунктом в нашем рассуждении является предположение о том, что $W_1(E_1)$ и $W_2(E_2)$ - непрерывные функции с регулярными производными. Это предположение справедливо только для больших материальных систем, содержащих огромное число атомов, когда энергии E_1 и E_2 очень велики по сравнению с квантовыми скачками энергии.

2.7 Статистика Больцмана

Рассмотрим статистику Больцмана более подробно.

Статистика Больцмана – статистика систем, содержащих большое число невзаимодействующих частиц (т.е. классического идеального газа); частный случай статистики Гиббса для классического идеального газа. Предложена Л.Больцманом в 1868-71. В более общем смысле статистика Больцмана – предельный случай квантовых статистик – предельный случай квантовых статистик идеальных газов (статистики Бозе-Эйнштейна и статистика Ферми-Дирака) для газа малой плотности, когда можно пренебречь квантовым вырождением газа, но следует учитывать квантование уровней энергии частиц.

В статистике Больцмана предполагается, что частицы распределяются по различным состояниям совершенно независимо друг от друга и что они различимы между собой. Число различных возможных микроскопических состояний, соответствующих заданному макроскопическому состоянию газа с энергией E и числом частиц N (статистический вес W макросостояния по Больцману), определяется числом различных способов, которыми можно распределить N частиц по состояниям в ячейках размером (фазовым объёмом) G_i при N_i в каждой ячейке. Это правило подсчёта состояний, предложенное Гиббсом, лежит в основе статистики Больцмана.

В основе статистической физики лежит предположение, что все микроскопические состояния, реализующие данное макроскопическое состояние, равновероятны, поэтому вероятность макроскопического состояния пропорциональна величине статистического веса W . В статистическом равновесии энтропия максимальна при заданной энергии и числе частиц, что соответствует наиболее вероятному распределению. Его, следовательно, можно найти из условия экстремума S (или W) при фиксированных E и N . Из этого условия следует распределение Больцмана для средних чисел заполнения i -го состояния с энергией E_i :

$$\bar{n}_i = \frac{\bar{N}_i}{G_i} = \exp \left[\frac{\mu - E_i}{kT} \right], \quad (38)$$

где μ - химический потенциал, T – абсолютная температура. Энтропия идеального газа, подчиняющаяся статистике Больцмана равна

$$S = \sum_i (N_i \ln G_i - \ln N_i!) = - \sum_i N_i \ln \frac{N_i}{G_i e}, \quad (39)$$

т.к. $\ln N_i! \approx N_i \ln \frac{N_i}{e}$.

Статистика Больцмана применима к разреженным атомным и молекулярным газам и плазме, но для плотных газов и плазмы, когда существенно взаимодействие между частицами, нужно применять статистику не Больцмана, а Гиббса. Статистика Больцмана применима к электронам в невырожденных полупроводниках, для металлов надо учитывать вырождение и применять статистику Ферми-Дирака.

Таким образом, Больцман рассматривает тепловые процессы с точки зрения молекулярно-кинетической теории как хаотическое движение огромного числа молекул. Поскольку с увеличением температуры системы эта хаотичность возрастает, то Больцман стал истолковывать энтропию как рост беспорядка и дезорганизации системы. Применяв статистический метод описания, он стал интерпретировать энтропию в терминах изменения порядка в системе. Когда энтропия системы возрастает, то соответственно усиливается беспорядок в системе. А это означает, что такие системы эволюционируют в сторону увеличения в них энтропии, беспорядка, хаоса и дезорганизации, пока не достигнут точки термодинамического равновесия, в которой всякое производство работы становится невозможным.

Больцман впервые отождествил термодинамическую вероятность W (число микросостояний) с термодинамической энтропией S . Оказалось, что эти физические величины характеризуют одно и то же явление со стороны макроскопического описания и со стороны микроскопического описания термодинамической системы и обе величины склонны к возрастанию в закрытых термодинамических системах. Однако величина W обладает важным недостатком, который мешает её использованию в физике и технике. Термодинамическая вероятность не обладает свойством аддитивности, которое принципиально необходимо для физических величин. Поэтому Больцман ввел физическую величину, которая называется статистической энтропией и которая физически тождественна термодинамической энтропии, введенной ранее. Для придания свойств аддитивности вычисляется логарифм W : $S = k \ln W$, где k - константа Больцмана, $\ln$ - натуральный логарифм.

Рассмотрим теперь связь *микро- и макросостояний*. С точки зрения микротермодинамики каждое макросостояние обусловлено состояниями всех образующих его частиц - микросостояниями, задаваемых значениями координат и скоростей атомов и молекул системы. Следовательно, каждое макросостояние может быть реализовано различными способами.

Число способов реализации данного макросостояния равно числу сочетаний C из N элементов по n

$$C = \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (40)$$

где $n! = n \cdot (n-1) \cdot (n-2) \cdots 3 \cdot 2 \cdot 1$.

Статистический вес или термодинамическая вероятность W - есть число способов, которыми может быть реализовано данное макросостояние.

$$W(n, N-n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (41)$$

Термодинамическая вероятность пропорциональна обычной вероятности. Из формулы (29) следует, что наибольшей вероятностью обладает состояние с равномерным распределением молекул по объему. Однако важно, что в любой момент времени возможны отклонения от этого равновесного состояния, называемые флуктуациями.

Относительные флуктуации числа молекул, давления, температуры и т.п. тем меньше, чем больше число молекул в системе. Отношение среднеквадратичного отклонения некоторой величины к ее среднему значению равно:

$$\frac{\sqrt{\langle \Delta x^2 \rangle}}{\langle \Delta x \rangle} \approx \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (42)$$

Поскольку равновесное состояние не имеет тенденции к изменению, то оно является наиболее вероятным и, следовательно, имеет наибольший статистический вес. Таким образом, замкнутая система самопроизвольно переходит к равновесному состоянию. Переход макросистемы из неравновесного состояния в равновесное является необратимым, т.к. обратное изменение соответствует переходу системы в менее вероятное состояние.

Итак, замкнутая система, состоящая из большого количества частиц, стремится перейти к состоянию с их равномерным распределением по объёму.

Обратим внимание на две особенности: 1) если система не является замкнутой, то за счёт внешней энергии возможно поддержание какого-либо упорядоченного (неравномерного) распределения микрочастиц; 2) указанная тенденция для замкнутых макросистем справедлива в статистическом смысле, т.е. возможны отклонения от направления течения этого процесса - флуктуации

Величина, являющаяся функцией состояния, должна обладать свойством аддитивности. Действительно, макросистему всегда можно разбить на части и при этом функция состояния всей системы должна равняться сумме функций состояния её частей. Термодинамическая вероятность таким свойством не обладает, а логарифм термодинамической вероятности - обладает.

Состояние, реализуемое относительно малым числом способов называется упорядоченным. Состояние, реализуемое многими различными способами называется беспорядочным или случайным. Исходя из определения энтропии, можно сказать, что её возрастание ведет к увеличению степени беспорядка системы. Сообщая определенное количество теплоты системе мы увеличиваем в ней долю беспорядка при данной температуре и, наоборот, увеличивая температуру, мы препятствуем возрастанию беспорядка макросистемы, обуславливаемого сообщаемым ей количеством теплоты.

При температуре абсолютного нуля система находится в основном состоянии, которое реализуется одним единственным способом. Следовательно, термодинамическая вероятность W в данном случае равняется 1, а энтропия равняется нулю. Обобщая данное высказывание можно написать следующее выражение, которое является теоремой Нернста или третьим началом термодинамики.

$$\lim_{\Delta T \rightarrow 0} S_{\Delta T} = 0. \quad (43)$$

При стремлении к нулю абсолютной температуры энтропия термодинамической системы также стремится к нулю.

Чем более структурирована система, тем меньшим числом микросостояний она реализуется, т.е. её энтропия меньше, а в процессе структурирования происходит её уменьшение.

Термин «энтропия» используется для описания количества хаотичности в любой системе и для измерения и уменьшения пригодности энергии в результате процесса.

Из факта возрастания энтропии в замкнутой системе вовсе не следует, что она не может уменьшаться. Например, при остывании горячего концентрированного раствора соли, эта соль начинает кристаллизоваться, что сопровождается резким падением энтропии. Аналогичное падение энтропии наблюдается при замерзании воды, конденсации пара и т.п. Дело в том, что эти процессы происходят в неизолированной системе.

Живые существа по отдельности и биосфера в целом, ни при каком приближении не являются изолированными системами. Животные потребляют пищу, переводя сложные вещества в простые. Их (животных) энтропия понижается, суммарная энтропия (животного и пищи) растет. Растения, при производстве сахаров из углекислого газа, используют непрерывный поток солнечной энергии, поступающий на землю. Биосфера в целом получает энергию от солнца и рассеивает её в космос в виде тепла.

Биохимические процессы происходят при постоянных температуре и давлении. При данных условиях принципиальная возможность протекания процесса определяется не энтропией, а энергией Гиббса G (свободной энергией). Процесс возможен только в том случае, если G в начальном состоянии систем больше, чем в конечном, т.е. $dG < 0$.

Равновесное состояние системы определяется двумя факторами:

- а) система стремиться к состоянию с минимальной внутренней энергией;
- б) система стремиться к состоянию с максимальной энтропией. С ростом температуры значение второго фактора возрастает.

Таким образом, принципиальная возможность процесса определяется не ростом энтропии, а суммой двух факторов. Если падение энтропии будет компенсировано падением внутренней энергии, то процесс возможен. В замкнутой системе $dH=0$ (из первого начала), следовательно, процесс с уменьшением энтропии невозможен. В открытой – пожалуйста.

2.8 H – теорема Больцмана

В кинетической теории газов второе начало термодинамики является следствием *H-теоремы Больцмана*, т. к. H -функция Больцмана, определяемая через средний логарифм функции распределения атомов, пропорциональна энтропии идеального газа. Поэтому изменение энтропии имеет не абсолютный, а вероятностный характер.

H -теорема указывает на возрастание энтропии при приближении к статистическому равновесию. Используя *H-теорему*, Больцман показал, что в состоянии равновесия должно выполняться условие детального баланса. Функция распределения Максвелла-Больцмана f вытекает из этого условия. Больцман доказал, что поскольку эта функция удовлетворяет уравнению Больцмана, то такое распределение есть необходимое и достаточное условие равновесия. *H-теорема Больцмана* доказывается простым изменением

порядка интегрирования по скоростям, что позволяет выразить величину $-\frac{d \ln \langle f \rangle}{dt}$ через интеграл столкновений.

Название *H*-теорема (где *H* происходит от английского слова *heat*) было введено английским физиком Бербери в 1894 и позднее было принято Больцманом. *H*-теорема Больцмана утверждает, что энтропия замкнутой системы возрастает в процессе временной эволюции к равновесному состоянию и остаётся постоянной при достижении равновесия:

$$\frac{dS}{dt} \geq 0. \quad (44)$$

Существенно, что в процессе эволюции к равновесному состоянию остаётся неизменной не сама энергия системы, как это следует из механики, а лишь её среднее значение

$$\langle E \rangle \equiv \left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = const \quad (45)$$

При таком условии возможны флуктуации, следовательно, описание эволюции системы по уравнению Больцмана (при условии внешней замкнутости) не является полным.

В статье 1877 «О связи второго начала механической теории теплоты с исчислением вероятностей» Больцман пишет, что связь между вторым началом термодинамики и исчислением вероятностей обнаруживается прежде всего в том, что, как мною было показано, аналитическое доказательство второго начала невозможно никакими другими способами, кроме тех, которые заимствуются из теории вероятностей. Чрезвычайно интересна здесь гипотеза, что молекула газа может терять и приобретать только дискретные порции энергии, кратные некоторой наименьшей порции энергии ϵ . «Перед столкновением каждая из обеих сталкивающихся молекул имеет живую силу 0, или ϵ , или 2ϵ и т. д. ... или $p\epsilon$ и вследствие какой-то причины будет происходить то, что и после соударения никогда ни одна из сталкивающихся молекул не принимает живой силы, не содержащейся в этом ряде». Однако Больцман оговаривается, что это фикция, которой не соответствует ничего реального, но которая облегчает математическую трактовку проблемы. В дальнейших вычислениях Больцман освобождается от гипотезы, полагая в пределе $\epsilon=0$.

Больцман ставит задачу найти закон распределения, который позволяет знать, как много из общего числа молекул n обладает энергией 0, ϵ , 2ϵ ,.... Он подсчитывает, сколько комбинаций соответствует такому распределению состояний, полагая, что число этих комбинаций определяет вероятность данного состояния.

Если бы Больцман считал молекулы газа неразличимыми, как это делал в квантовой теории идеального газа Эйнштейн, и сохранил предположение о конечной порции энергии, то он получил бы формулу статистики Бозе—Эйнштейна. Но Больцман этого не сделал. Он считал неразличимыми между собой молекулы, находящиеся в одном и том же энергетическом состоянии. Однако когда молекула одной энергетической группы меняется местами с молекулой другой энергетической группы, то, хотя распределение молекул не меняется, тем не менее возникает новая комплексия. Число комплексий, которым может быть осуществлено данное состояние, и определяет вероятность этого состояния, которая определяется числом:

$$\frac{n!}{\omega_0! \omega_1! \omega_2! \dots}, \quad (46)$$

где n - общее число молекул, ω_0 - число молекул, обладающих энергией, равной нулю (Больцман считает энергию между 0 и ϵ , отступая от первоначальной квантовой гипотезы), ω_1 , — число молекул, обладающих энергией ϵ (между ϵ и 2ϵ), и т. д. При этом

$$n = \omega_0 + \omega_1 + \omega_2 + \dots \quad (47)$$

и общая энергия $L = \epsilon \omega_1 + 2\epsilon \omega_2 + 3\epsilon \omega_3 \dots$

Логарифмируя выражение для вероятности и определяя максимум этой логарифмической функции при условии постоянства n и L , Больцман находит распределение Максвелла — Больцмана, которое оказывается, таким образом, наиболее вероятным распределением. Подсчитывая наиболее вероятное распределение скоростей, Больцман вводит величину Θ , равную среднему логарифму функции распределения, взятой со знаком минус. Максимальное значение этой величины, которую Больцман называет «мерой распределения», при условии постоянства числа молекул и их общей кинетической энергии определяет наиболее вероятное распределение.

Закон возрастания энтропии у Больцмана получает простую интерпретацию: «Система стремится к наиболее вероятному состоянию». Второе начало потеряло характер абсолютного закона природы и стало

статистическим законом. В природе возможны процессы, происходящие в направлении убывания энтропии, и это, по мнению Больцмана, избавляет Вселенную от тепловой смерти. Для космоса в целом тепловой смерти нет. Взгляды и выводы Больцмана подвергались ожесточенной критике. Но вместе с тем они воспринимались и развивались другими исследователями: Максвеллом, Лоренцем, Планком. Планк дал простой вывод и простое точное выражение соотношения между энтропией и вероятностью. В обозначениях Планка оно имеет вид:

$$S = k \ln W,$$

где S - энтропия, W - вероятность, k - постоянная, равная R/N_A , которую Планк назвал в честь Больцмана постоянной Больцмана. Из соотношения Планка исчезла неопределенная аддитивная константа, фигурирующая у Больцмана, и это соответствует тепловой теореме Нернста. Формула соотношения между энтропией и вероятностью, данная Планком, фигурирует сегодня во всех руководства и монографиях как соотношение Больцмана.

Необратимость, вытекающая из Н-теоремы, вызвала массу вопросов и возражений, поскольку казалось, что она противоречит обратимым во времени законам динамики. Отвечая на подобные возражения, Больцман, а позднее Эренфест интерпретировали убывание энтропии как статистическое, а не динамическое изменение.

2.9 Энтропия как экстенсивный параметр системы

Самопроизвольными являются такие процессы (и химические реакции в том числе), которые сопровождаются рассеянием, диссипацией энергии или вещества без изменения общего количества энергии и вещества в мире. При этом происходит выравнивание **интенсивных параметров** системы - свойств, не зависящих от количества вещества (молей) в системе. Примеры интенсивных параметров: температура (теплота переходит от более теплого тела к менее тепловому, пока их температуры не сравняются), давление (вещество переходит из области высокого давления в область низкого, пока давление в разных частях системы не станет одинаковым), электрический потенциал, а в гомогенных системах - плотность, концентрация и т.д. В отличие от интенсивных **экстенсивные параметры** зависят от количества вещества в системе - это масса, объем, внутренняя энергия, электрический заряд и др.

Разницу между интенсивными и экстенсивными параметрами покажем на следующей модели (**Рис. 1**). Пусть мы имеем два сосуда, из которых первый содержит 6 г 50%-го раствора некоторого вещества A , а второй - 30 г 20%-го. Соединим сосуды трубкой, которая обеспечит возможность диффузии растворенного вещества из одного сосуда в другой. Масса вещества (экстенсивный параметр) в первом растворе (3 г) меньше, чем во втором (6 г). Тем не менее вещество будет диффундировать из первого сосуда во второй, пока не выровняется интенсивный параметр - концентрация в обоих растворах.

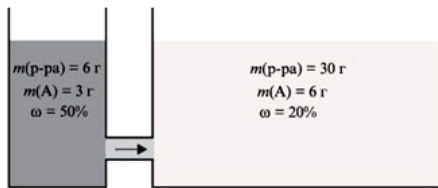


Рис. 3. Направление диффузии вещества от большей концентрации к меньшей

Система с интенсивными параметрами, одинаковыми во всех её частях, является равновесной; в ней происходят (если вообще происходят) только обратимые процессы, и ее свойства не меняются во времени. Такое состояние системы наиболее вероятно. Покажем это на следующем примере. Пусть мы имеем изолированную (т.е. не обменивающуюся с внешней средой ни веществом, ни энергией) систему, состоящую из ящика, в котором находятся четыре одинаковые, но различимые для нас (по номерам, цвету) молекулы, способные свободно двигаться во всем объеме ящика, попадая в ту или другую его половину случайным образом. На **Рис. 4** показаны возможные варианты их распределения по двум половинам сосуда (пунктир — мысленная, но не физическая граница между двумя половинами ящика). Этих вариантов пять. Назовем их состояниями системы.

	1	2	3	4	5
Макросостояние:	0:4	1:3	2:2	3:1	4:0
Термодинамическая вероятность, W :	1	4	6	4	1
Математическая вероятность состояния, P :	1/16	4/16	6/16	4/16	1/16

Рис. 4. Способы распределения четырёх молекул по двум половинам сосуда

Очевидно, что состояние 1 (0:4) может быть реализовано единственным способом, $W_1 = 1$ (W - число способов, которым может быть реализовано данное состояние системы, - так называемая термодинамическая вероятность системы. Для состояния 2 (1:3) возможно 4 варианта распределения молекул (в левой половине сосуда может быть любая из четырех молекул), $W_2 = 4$. Для состояния 3 (2:2), как легко убедиться, $W_3=6$. Далее

очевидно, $W_4=W_2=4$, $W_5=W_1=1$. Всего существует $W_1+W_2+W_3+W_4+W_5=16$ способов размещения четырех молекул по двум половинам сосуда. Какое же состояние наиболее вероятно при случайном движении молекул? Очевидно, то, которое возникает в большем числе случаев. Вероятности распределения: $P(0:4)=1/16$, $P(1:3)=4/16$, $P(2:2)=6/16$, $P(3:1)=4/16$ и $P(4:0)=1/16$. Таким образом, вероятность распределения состояния 3 (2:2) – равномерного распределения — наибольшая. Система самопроизвольно переходит от менее вероятных распределений (0:4, 1:3) к более вероятному. Вот движущая сила процесса: в результате случайных движений происходит направленный самопроизвольный процесс. С увеличением числа молекул вероятность отклонения от равномерного распределения быстро уменьшается и становится исчезающе малой для макроскопических систем. Если в объеме газа $0,2 \text{ мкм}^3$ отклонение плотности от средней на 1% происходит каждые 10^{-9} с, вероятность того, что в 1 мм^3 плотность будет отличаться от средней на 1%, равна 10^{-60} .

Наименьшая энтропия у веществ в кристаллическом состоянии и максимальная у газов. Жидкость в этом отношении занимает промежуточное положение. Чем меньшим числом способов описывается данная система, чем меньше ее энтропия, тем, говорят, выше в ней порядок. Действительно, строение идеального кристалла при абсолютном нуле градусов Кельвина совершенно однозначно, т.е. $W=1$ и в соответствии с уравнением Больцмана $S=0$. В идеально упорядоченном состоянии при температуре абсолютного нуля энтропия вещества равна 0. На **Рис. 5** показаны двумерные схемы строения идеального кристалла и кристалла с одним свободным узлом кристаллической решетки, т.е. с одной вакансией.

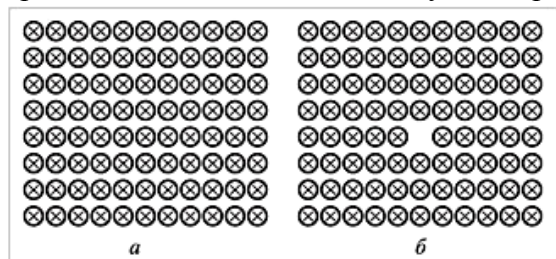


Рис. 5. Двухмерные схемы строения идеального кристалла (а) и кристалла с одной вакансией (б)

Для идеального кристалла $W=1$ и $S=k \ln W=0$. Из **Рис. 3** видно, что состояние с одной вакансией может быть реализовано не единственным способом, как в идеальном кристалле без дефектов, а 88 способами (сосчитайте!): вакансия может

находиться в любом из 88 узлов решетки, $W=88$ и $S=k \ln W=1,38 \cdot 10^{-23} \cdot \ln 88=1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 4,48=6,18 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К} > 0$.

Таким образом, зная структуру вещества, можно вычислить его энтропию.

Энтропия – экстенсивный параметр системы. Поэтому чем больше в ней вещества, тем больше ее энтропия. Чем выше температура, тем больше число энергетических состояний, в которых могут находиться частицы, образующие данное вещество, тем больше энтропия. При повышении температуры от 0К даже в идеальном кристалле появляются молекулы (ионы, атомы) в различных энергетических состояниях. Следовательно, при повышении температуры, при сообщении теплоты системе ее энтропия возрастает.

Энтропия увеличивается, когда жидкость изменяет состояние на газообразное при потреблении большего количества тепловой энергии. Такая же аналогия существует при описании порядка источников энергии. Если энергия заключена в ограниченном источнике, у нее низкое значение энтропии. Если она распределена среди большого количества молекул, ее интенсивность уменьшается, увеличивая энтропию. Например, если 1,05 кДж энергии у 1000 молекул передать 1 миллиону молекул, интенсивность энергии уменьшится, а энтропия возрастет.

Больцман первым понял, что необратимое возрастание энтропии можно было бы рассматривать как проявление все увеличивающегося молекулярного хаоса, постепенного забывания любой начальной асимметрии, поскольку асимметрия приводит к уменьшению числа комплексов по сравнению с состоянием, отвечающим максимальному значению P . Придя к такому выводу, Больцман решил отождествить энтропию S с числом комплексов: каждое макроскопическое состояние энтропия характеризует числом способов, которым оно может быть достигнуто. Результаты Больцмана означают, что необратимое термодинамическое изменение есть изменение в сторону более вероятных состояний и что равновесное состояние – макроскопическое состояние, соответствующее максимуму вероятности.

Вероятность позволяет адекватно объяснить, почему система забывает любую начальную асимметрию, детали любого конкретного распределения (например, какие частицы были первоначально сосредоточены в данной подобласти системы, или распределение скоростей, возникшее при смешении двух газов с различными температурами). Забывание начальных условий возможно потому, что, как бы ни эволюционировала система, она в конечном счете перейдет в одно из микроскопических состояний, соответствующих макроскопическому состоянию хаоса и максимальной симметрии, поскольку именно такие макроскопические состояния составляют подавляющее большинство всех возможных

микроскопических состояний. Коль скоро наиболее вероятное состояние достигнуто, система отклоняется от него лишь на небольшие расстояния и на короткие промежутки времени. Иначе говоря, система лишь *флуктуирует* около равновесного состояния.

Из принципа порядка Больцмана следует, что наиболее вероятным состоянием, достижимым для системы, является такое, в котором события, происходящие в системе одновременно, *статистически взаимно компенсируются*. Каково бы ни было начальное распределение, эволюция системы в конечном счете приведет к равномерному распределению $N_1=N_2$. По достижении этого состояния необратимая макроскопическая эволюция системы завершается. Разумеется, частицы будут по-прежнему переходить из одной половины ящика в другую, но в среднем в любой момент времени *число частиц, движущихся в одном направлении, будет совпадать с числом частиц, движущихся в противоположном направлении*. В результате движение частиц способно вызывать лишь малые, короткоживущие флуктуации вблизи равновесного состояния $N_1=N_2$. Таким образом, вероятностная интерпретация Больцмана позволяет понять специфическую особенность равновесного состояния.

И в термодинамике, и в ее вероятностной интерпретации возникает асимметрия во времени: энтропия возрастает в направлении будущего, но не прошлого. Если мы рассматриваем динамические уравнения, инвариантные относительно обращения времени, то такая асимметрия представляется невозможной. Второе начало термодинамики представляет собой принцип отбора, совместимый с динамикой, но не выводимый из нее. Оно ограничивает возможные начальные условия, доступные для динамической системы. Следовательно, второе начало термодинамики знаменует радикальный отход от механистического мира классической или квантовой механики.

До сих пор мы рассматривали изолированные системы, в которых число частиц и полная энергия заданы граничными условиями. Но объяснение Больцмана допускает обобщение на открытые системы, взаимодействующие с окружающей средой. В замкнутой системе, определяемой граничными условиями так, что ее температура T поддерживается постоянной за счет теплообмена с окружающей средой, равновесие соответствует не максимуму энтропии, а минимуму аналогичной функции, получившей название свободной энергии: $F = E - TS$, где E — энергия системы, T — её абсолютная температура.

Соотношение $F = E - TS$ означает, что равновесие есть результат конкуренции между энергией и энтропией, а температура выступает в роли множителя, определяющего относительный вес этих двух факторов. При низких температурах перевес на стороне энергии, и мы наблюдаем образование таких *упорядоченных* (с малой энтропией) и *низкоэнергетических* структур, как кристаллы. Каждая молекула внутри таких структур взаимодействует со своими соседями, и их кинетическая энергия мала по сравнению с потенциальной энергией, обусловленной взаимодействиями между соседними молекулами. При высоких температурах доминирует энтропия и в системе устанавливается молекулярный хаос. Важность относительного движения возрастает, и регулярность в строении кристалла нарушается; по мере увеличения температуры вещество переходит сначала в жидкое, а затем в газообразное состояние. Принцип порядка Больцмана может быть использован и при исследовании сосуществования структур (например, жидкой и твердой фаз) или равновесия между кристаллизовавшимся продуктом и тем же продуктом в растворе.

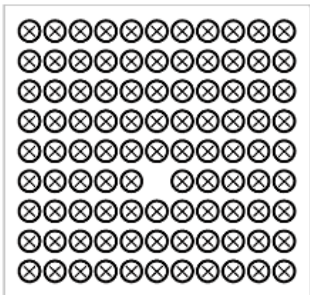


Рис. 6. Двухмерная модель кристалла с одной вакансией

Задача 1. Сосчитайте энтропию двухмерного кристалла, показанного на **Рис. 7**.

Ответ. В этом кристалле $9 \cdot 11 - 1 = 98$ атомов. Вакансия может быть в любом из 99 узлов решетки, следовательно, $W = 99$. Энтропия $S = k \ln W = 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot \ln 99 = 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 4,60 = 6,35 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

2.10 Неправильное применение понятия энтропии

Существует мнение, что мы можем смотреть на W и как на меру беспорядка в системе. Это может быть оправдано, потому что мы думаем об «упорядоченных» системах как о системах, имеющих очень малую возможность конфигурирования, а о «беспорядочных» системах, как об имеющих большое число возможных состояний. Собственно, это просто переформулированное определение энтропии как числа микросостояний на данное макросостояние.

Рассмотрим, например, распределение молекул идеального газа. В случае идеального газа наиболее вероятным состоянием, соответствующим максимуму энтропии, будет равномерное распределение молекул. При этом реализуется и максимальный «беспорядок», так как при этом будут максимальные возможности конфигурирования.

Подобное определение беспорядка термодинамической системы как количества возможностей конфигурирования системы фактически дословно соответствует определению энтропии как числа микросостояний на данное макросостояние. Проблемы начинаются в двух случаях: 1) когда начинают смешивать различные понимания беспорядка, и энтропия становится мерой беспорядка вообще; 2) когда понятие энтропии применяется для систем, не являющихся термодинамическими.

В обоих этих случаях применение понятия термодинамической энтропии совершенно неправомерно.

Рассмотрим пример термодинамической системы - распределение молекул в поле тяготения. В этом случае наиболее вероятным распределением молекул будет распределение согласно, барометрической формуле Больцмана. Другой пример - учёт электромагнитных сил взаимодействия между ионами. В этом случае наиболее вероятным состоянием, соответствующим максимуму энтропии, будет упорядоченное кристаллическое состояние, а совсем не «хаос». (Термин «хаос» здесь понимается в смысле беспорядка. К хаосу в математическом смысле как сильно неустойчивой нелинейной системе это не имеет отношения).

Кристаллическая решётка может быть и в равновесном, и в неравновесном состоянии, как и любая термодинамическая система. В рамках модели совокупности взаимодействующих осцилляторов рассмотрим некоторое неравновесное состояние: все осцилляторы имеют одинаковое отклонение от положения равновесия. С течением времени эта система перейдёт в состояние термодинамического равновесия, в котором отклонения (в каждый момент времени) будут подчинены некоторому распределению типа Максвелла (только это распределение будет для отклонений, и оно будет зависеть от типа взаимодействия осцилляторов). В таком случае максимум энтропии будет действительно реализовывать максимум возможностей конфигурирования, то есть - беспорядок согласно вышеуказанному определению. Но данный «беспорядок» вовсе не соответствует «беспорядку» в каком-либо другом понимании, например, информационному. Такая же ситуация возникает и в примере с кристаллизацией переохлаждённой жидкости, в которой образование структур из «хаотичной» жидкости идёт параллельно с увеличением энтропии.

Это неверное понимание энтропии появилось во время развития теории информации, в связи с парадоксом термодинамики, связанным с мысленным экспериментом т.н. «демона Максвелла». Суть парадокса заключалась в том, что рассматривалось два сосуда с разными температурами, соединённых узкой трубкой с затворками, которыми управлял т.н. «демон». «Демон» мог измерять скорость отдельных летящих молекул, и т.о. избирательно пропускать более быстрые в сосуд с высокой температурой, а более медленные - в сосуд с низкой. Из этого мысленного эксперимента вытекало кажущееся противоречие со вторым началом термодинамики. Парадокс был разрешён при помощи теории информации. Для измерения скорости молекулы «демон» должен был бы получить информацию о её скорости. Но всякое получение информации - материальный процесс, сопровождающийся возрастанием энтропии. Количественный анализ показал, что приращение энтропии при измерении превосходит по абсолютной величине уменьшение энтропии, вызванное перераспределением молекул «демоном». (Демоном Максвелла мы займёмся подробнее, когда будем рассматривать информацию по существу).

Многие учёные отождествляют информацию с «отрицательной энтропией» ввиду совпадения выражений для этих понятий. Начало такому походу положил Н. Винер. Другие учёные полагают, что энтропия не является мерой дезорганизации, мерой беспорядка и хаоса, а информация совсем не является мерой упорядоченности, организованности, порядка.

Рассмотрим второй случай неверного применения понятия энтропии. Возьмём набор 10 монет, каждая из которых может находиться либо в состоянии «орёл», либо в состоянии «решка». Наиболее «упорядоченным» макроскопическим состоянием будет являться или 10 «орлов», или 10 «решек»; для каждого результата в каждом случае имеется только одна возможная конфигурация. И наоборот, наиболее «неупорядоченное» состояние содержит 5 «орлов» и 5 «решек», и здесь ${}^{10}C_5 = 252$ способов для получения этого результата. Безусловно, этот пример также некорректен, так как система монет не является термодинамической системой, и поэтому термодинамическая энтропия системы в обоих случаях (как бы ни были перевёрнуты монеты) окажется, конечно, одинаковой. Таким образом, разбросанные по комнате стулья не имеют отношения к термодинамической энтропии, хотя и могут иметь отношение к энтропии информационной. Впрочем, это легко подтвердить на практике: замкнутая система 10 монет, перевёрнутых орлами вверх, самопроизвольно не перейдёт в систему хаотично перевёрнутых монет.

2.11 Критика подхода Больцмана

Подход Больцмана к описанию энтропии был подвергнут критике со стороны крупнейших учёных своего времени, например, Цермелло (молодого сотрудника М. Планка), Пуанкаре и др. Пуанкаре, например, открыто рекомендовал не изучать труды Больцмана. (Не говоря уж об энергетиках типа венского физика

Эрнста Маха, которые представления об атомах и молекулах казались продуктами чистой фантазии, аналогично представлениям о ведьмах и привидениях и которые считали попытки раскрытия понятий и законов термодинамики с помощью молекулярно-кинетической теории антинаучным занятием). Гравитационную формулу Больцмана критиковал Лодшмидт.

Противники, однако, стояли друг друга, дискуссия была обоюдно острой.

Замечание. Кто послабже, тот не выдерживает. У Больцмана возникла мания преследования, и в момент депрессии он повесился в гостинице на шнуре от штор. Его могила много лет имела вид заброшенного холмика, пока её не нашёл Макс Планк, который установил на ней плиту с надписью в виде «формулы Больцмана» (формулы, которую Больцман никогда не писал и которая была предложена как раз самим М.Планком).

Рис. 7. Памятник на могиле Л.Больцмана на центральном кладбище в Вене. На нём выгравировано знаменитое соотношение Больцмана в формулировке М.Планка (скульптор Дитер Фламм).



Критика Больцмана закончилась печально для него, но возможно в этом споре правы были Пуанкаре и Цермелло, а не Больцман. По крайней мере, парадоксы «биллиарда Больцмана» и более позднего «биллиарда Синая», парадокс Гиббса, парадокс демона Максвелла, парадокс кошки Шредингера в рамках подхода Больцмана разрешить не удалось. Не соответствует реальности и предсказанная Больцманом тепловая смерть

Вселенной. Есть претензии и к использованной Больцманом аксиоматике.

Остановимся на возражениях Больцману со стороны современных ему учёных.

Прежде всего, следует напомнить, что Больцман в 1886 попытался с помощью энтропии объяснить, что такое жизнь. По мнению Больцмана, жизнь это явление, способное уменьшать свою энтропию. «Всеобщая борьба за существование это борьба против энтропии». Все процессы во Вселенной изменяются в направлении хаоса, а Вселенная идет к тепловой смерти. Антитезой Больцману выступали эволюционисты. В частности Ч.Дарвин показал, что процессы жизни не только не деградируют, но все время усложняются. И если прав Больцман, то почему мы до сих пор ещё живем?

Пуанкаре, автор «формулы Эйнштейна» $E=mc^2$ и основоположник теории устойчивости не смог связать статистический подход Больцмана с неустойчивостью. Дело в том, что Пуанкаре придерживался принципа детерминизма и случайности недолюбливал.

Но дело не только в философских спекуляциях.

Для обсуждаемых здесь вопросов более важна так называемая возвратная теорема Пуанкаре-Цермело: если изолированная физическая система и достигла состояния с максимальной энтропией, то через некоторое время она все равно вернётся почти в то же самое состояние, с которого она начала переход к состоянию с максимальной энтропией.

Это - одна из теорем, сформулированных Пуанкаре для небесномеханических систем. Исследуя задачу взаимодействия трёх тел, Пуанкаре пришёл к весьма важному утверждению о том, что система из материальных точек, обладающих массами и движущихся по законам механики, через некоторое время обязательно должна вернуться в состояние, весьма близкое к первоначальному. Сам Пуанкаре использовал эту «теорему возвращения» при изучении стабильности солнечной системы. Но теорема оказалась на редкость универсальной. Она положила начало нынешнему учению о взаимно однозначных и взаимно непрерывных преобразованиях множеств, инвариантных относительно меры. Первый выход теоремы за пределы небесной механики состоялся еще в 1896. Эрнст Цермело, молодой ассистент Планка, применил «теорему возвращения» к совокупности свободно движущихся молекул или атомов. Получалось, что протекающие в такой системе процессы обратимы. Если, например, два различных газа смешиваются после удаления разделяющей их перегородки, то можно дождаться такого момента, когда они сами собой разделятся, вернуться к исходному состоянию. Это явно противоречило утверждаемой вторым началом термодинамики необратимости всех процессов.

В спор Цермело с Больцман вёлся темпераментно. Больцман настолько непримиримо отнёсся к рассуждениям Цермело, что в полемическом задоре посоветовал ему не вмешиваться в дела статистической механики. По мнению Больцмана, теорема Пуанкаре полностью согласовывалась с его научными положениями. Он утверждал, что для систем, состоящих из огромного числа частиц, время возврата в начальное состояние, которое является весьма маловероятным, должно быть астрономически большим. Это и означает, что, несмотря на «теорему возвращения», практически осуществляются лишь необратимые

процессы как наиболее вероятные. Для смеси двух газов период, в течение которого могло бы произойти их самопроизвольное разделение, настолько велик, что никому не удаётся наблюдать такое необычное явление. В полемике с противником Больцман проявил весь свой сарказм, задевая порой даже Планка, стоявшего на стороне своего ученика. В результате между участвовавшими в дискуссии учеными сложились далеко не дружественные отношения.

В результате дискуссии физике возникли два надёжно установленных, но взаимоисключающих друг друга взгляда на обратимость физических процессов. Согласно второму началу термодинамики, если термодинамическая система изолированная, то все процессы в ней идут так, что энтропия системы растёт. Когда она достигает максимального значения, что соответствует состоянию термодинамического равновесия системы, то система в этом состоянии может находиться сколь угодно долго. Возникающие флуктуации гасятся термодинамическим равновесием. Отсюда вытекает запрет: нельзя уменьшить энтропию изолированной термодинамической системы. С другой стороны, для замкнутой динамической системы произвольной сложности, движение которой происходит в ограниченной области пространства, справедлива теорема Пуанкаре: за достаточно большое время фазовая траектория в Γ -пространстве вернётся в область сколь угодно близкую к начальной точке этой траектории.

Таким образом, любое неравновесное макроскопическое состояние рано или поздно должно повториться, как бы ни было велико отклонение от равновесия. Время возврата t_R определяется соотношением $t_R \sim t_{\Gamma}/D_{\Gamma}$, где D_{Γ} - фазовый объём неравновесной области. Для N молекул газа получаем тогда $t_R \sim t_N N$. В 1 см^3 газа при нормальных условиях число N велико настолько, что $lgt_R \sim 2 \cdot 10^{19}$ единиц времени (практически неважно каких, лет или секунд, настолько велика эта цифра!). В то же время, возраст Вселенной оценивается как $T \sim 5 \cdot 10^9$ лет. Таким образом, имеет место практическая необратимость макроскопических процессов, если речь идет о сколь-нибудь существенных отклонениях от термодинамического равновесия. Это проявляется в отсутствии симметрии по отношению к изменению знака времени $t' = -t$.

Период релаксации - размешивание следов изображающей точки в энергетическом слое Γ -пространства, происходящее «необратимо» с возрастанием энтропии. В соответствии с теоремой возврата за время $t_R \gg t$ система возвращается в неравновесное состояние и энтропия убывает. Для больших флуктуаций времена возврата велики. По отношению к ним эволюция практически необратима. Тем не менее, обилие повседневных реалий свидетельствует о самопроизвольном образовании структур из хаоса в Природе на разумных (антропоцентристски) временных интервалах. В астрономических масштабах это гигантские скопления вещества в виде галактик. В макромире - диссипативные структуры в системах с химическими реакциями, не говоря уже о возникновении и существовании живых организмов. Не вступая в противоречие с законами термодинамики и не апеллируя к квазипериодическим режимам Пуанкаре, объяснение процессам зарождения порядка из хаоса можно дать лишь подчеркивая открытый характер систем, в которых происходит генерация структур.

Никто не отрицает, что второе начало термодинамики – это закон природы. Но законом природы можно считать и доказанную Пуанкаре теорему о квазивозврате. В данном случае изменение временного масштаба процессов изменило и утверждение науки об этапах эволюции неравновесного состояния изолированной термодинамической системы.

А. Пуанкаре резко выступал против метода Л. Больцмана, поскольку доказал, что большинство проблем классической механики не сводится к интегрируемым системам (теорема Пуанкаре, 1892). Под интегрируемыми системами понимаются такие, в которых с помощью канонических преобразований можно исключить потенциальную энергию и ввести гамильтониан как оператор полной энергии системы. Если можно сделать такое преобразование, приводящее исходные уравнения к гамильтониановскому представлению энергии, то задача нахождения уравнений движения (на математическом языке - интегрирования) решается – подтверждается принцип детерминизма, и отвергается статистический принцип Больцмана.

Согласно теореме Пуанкаре, только функция полной энергии некоторой системы в небесной механике является функцией «с хорошим поведением» (т.е. интегрируемой); другие функции, описывающие поведение этой системы, имеют точки разрывов, соответствующие внутренним резонансам, когда поведение системы становится непредсказуемым. В качестве примера можно привести траекторию искусственного спутника Земли, который приходит в неустойчивое состояние при наклоне в 63° . (Более тривиальный пример нарушения принципа детерменизма - маятник, застывший в верхнем положении, когда никто не знает, в какую сторону - правую или левую - он качнётся).

Если «теорема возвращения» породила в ученой среде неуёмную вспышку страстей, то другая теорема Пуанкаре, наоборот, погасила тот азарт, который сопутствовал одной проблеме небесной

механики. Целых два столетия математики вели поиски «первых интегралов» небесномеханических задач. Заманчивы были эти математические образования, построенные на основе известных законов сохранения. Согласно закону сохранения, если на механическую систему не действуют извне никакие силы, то центр масс её либо остаётся неподвижным, либо же движется по прямой с постоянной скоростью. Так, если считать, что на Солнце и планеты не действует притяжение со стороны звёзд, то центр масс солнечной системы перемещается равномерно и прямолинейно в направлении созвездия Геркулеса со скоростью 20 километров в секунду. Поскольку движение происходит в трёхмерном пространстве, то можно записать шесть предельно простых математических соотношений для составляющих скорости центра масс по трём направлениям (они либо равны нулю, либо постоянны) и для трёх его пространственных координат, указывающих положение этой точки. Такие соотношения между координатами и скоростями, которые, подобно «интегральным инвариантам», остаются постоянными при движении механической системы, получили название «первых интегралов». Закон сохранения момента количества движения системы даёт три дополнительных «первых интеграла». И наконец, запись третьего закона сохранения - закона сохранения энергии - представляет собой ещё один «первый интеграл».

«Первые интегралы» поставляли учёным уже готовые соотношения между координатами и скоростями, полученные без интегрирования дифференциальных уравнений движения. Эти выражения в отличие от «интегральных инвариантов» не содержат никаких интегралов и являются чисто алгебраическими соотношениями, которые оказывают неоценимую помощь при исследовании различных задач механики. К сожалению, их было только десять. А для полного решения задачи трёх тел, например, требовалось восемнадцать «первых интегралов». Поэтому не прекращались упорные поиски недостающих «первых интегралов», которые вместе с «классическими» позволили бы получать окончательные результаты для основных задач небесной механики, минуя все неприятности, связанные с интегрированием дифференциальных уравнений. Но каждый раз, как ученые узнавали об открытии нового математического соотношения, сохраняющего постоянное значение при движении системы, рано или поздно обнаруживалось, что оно является комбинацией уже известных «первых интегралов» и не несет никаких новых возможностей. «Первые интегралы» небесной механики уподобились великим загадкам математики - квадратуре круга, трисекции угла и другим, над решением которых тщетно билось не одно поколение ученых. Не видно было конца этой бесплодной трате усилий.

В 1887 когда Г. Брунс строго доказал, что всякий новый «первый интеграл» задачи трёх тел, выражаемый алгебраическим соотношением, непременно будет представлять собою некоторую комбинацию старых, «классических» интегралов. Десять известных «первых интегралов» алгебраического типа исчерпывали собою все алгебраические соотношения, обладающие нужными свойствами. Естественно было теперь обратиться к поискам среди более сложных математических выражений - трансцендентных. Не относятся ли все недостающие первые интегралы к трансцендентным? Пуанкаре доказал более общее утверждение о том, что уравнения движения задачи трёх тел не допускают не только алгебраических, но и трансцендентных первых интегралов, отличных от классических. Теорема Брунса-Пуанкаре положила конец всяким поискам недостающих первых интегралов.

В последних лекциях этого курса мы опишем парадоксы, возникающие при применении методов статистической физики в термодинамике, правда, без особых перспектив на их разрешение.