

Раздел № 02 Молекулярная физика.

Термодинамика

Тема № 02 Термодинамика

Лекция № 18 Энтропия

Учебные вопросы:

1. Макроскопическое (термодинамическое) определение энтропии.
2. Энтропия идеального газа.
3. Микроскопический смысл энтропии.
4. Статистический вес.
5. Информационная энтропия.

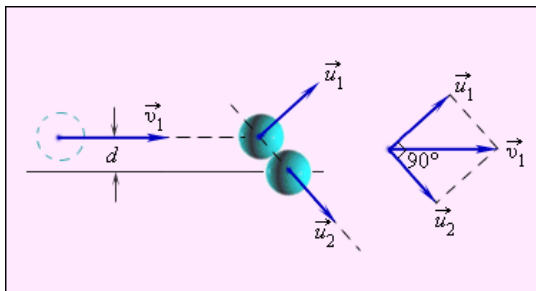
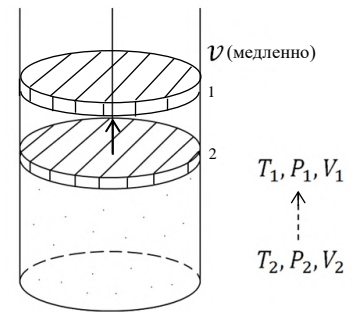
Литература:

1. Кузнецов С.И. Курс физики с примерами решения задач. Часть I. Механика. Молекулярная физика. Термодинамика: учебное пособие. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – С.308 –310, 318 – 319.
2. Леденёв А.Н. Физика: учебное пособие для вузов. В 5 кн. Кн.2. Молекулярная физика. Термодинамика. – М.: Физматлит, 2005. – С.96 – 99, 110 – 120.

Макроскопическое (термодинамическое) определение энтропии

«Энтропос» по-древнегречески «в обращении; в превращении».

В лекции 1.16, где обсуждались термины, описывающие тепловые процессы, было сказано, что термодинамические процессы могут быть обратимыми, а могут – необратимыми. Строго говоря, все процессы в макросистемах необратимы, и даже те, которые мы в 1.16 называли обратимыми. Как бы медленно ни поднимали мы поршень в цилиндре, под ним будет образовываться область незанятая молекулами. Другое дело, что толщина этой области стремится к 0 при уменьшении скорости подъема поршня. Обратимые процессы – это идеализация, удобная для решения многих важных вопросов и являющаяся хорошим приближением для практических расчетов.



необратимость выглядит странно, если учесть, что законы механики обратимы во времени. Если частицы на картинке полетят в обратном направлении $-\vec{u}_1$ и $-\vec{u}_2$, они снова столкнутся, вторая частица остановится, а первая полети в направлении $-\vec{v}_1$. И тем не менее, никто не видел, чтобы сдувшийся воздушный шарик

самопроизвольно надулся за счёт воздуха из комнаты и снова завис под потолком.

Решение этой сложной проблемы пришло с открытием новой термодинамической величины – энтропии – и раскрытием её физического смысла.

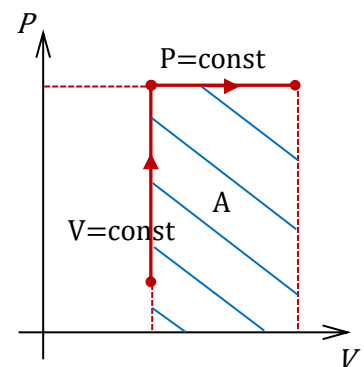
Представим ещё несколько «проблем», приведших к открытию энтропии.

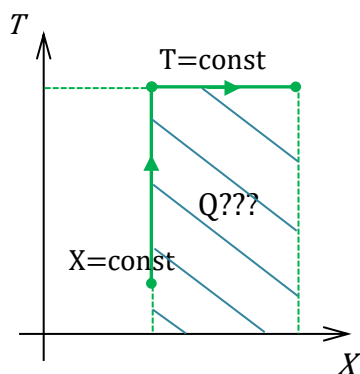
Есть две функции процесса Q – количество теплоты и A – работа и только одна функция состояния U – внутренняя энергия. При этом функция процесса – работа легко выражается через макропараметры системы (P, V):

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV.$$

Другую функцию процесса – количество теплоты тоже хотелось бы выразить через какой-нибудь макропараметр, у нас для этого свободен макропараметр T :

$$Q = \int_1^2 T dX \quad \text{или} \quad Q = \int_1^2 X dT.$$





Для графического представления процессов и работы, совершаемой в них, мы используем диаграмму (P, V) . На ней легко изобразить изохорический и изобарический процессы в виде вертикальной и горизонтальной прямых, а изотермический и адиабатический процессы выглядят непонятными гиперболами. Работа – просто площадь под графиком процесса. Не хватает ещё одного макропараметра в пару к температуре, чтобы также легко изображать изотермический процесс.

Что бы выбрать между TdX и XdT , рассмотрим следующий пример, как ведут себя макропараметры в случае объединения двух одинаковых систем: давление и температура не изменятся, а объём – аддитивная величина – увеличится вдвое. При вычислении работы

$$\begin{matrix} P, V, T \\ \boxed{} \end{matrix} + \begin{matrix} P, V, T \\ \boxed{} \end{matrix} = \begin{matrix} P, 2V, T \\ \boxed{} \end{matrix}$$

$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV$ неаддитивная величина (давление) интегрируется по аддитивной (объёму), поскольку T не аддитивна, интегрирование должно идти по $X \Rightarrow Q = \int_1^2 T dX$.

Решение этих проблем предложил Рудольф Клаузиус в 1862 г, впервые введя понятие **энтропии** – S . При равновесной теплопередаче при температуре T малое количество тепла равно

$$\delta Q = T dS,$$

где dS – бесконечно малое **изменение энтропии**. То есть наша неизвестная функция состояния X – это **энтропия** S . Из приведённого определения следует, что

$$dS = \frac{\delta Q}{T},$$

и энтропия измеряется в единицах теплоёмкости (см. Лекцию 1.16) $[S] = [C_{\text{сист}}] = \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$. Ещё одно название **энтропии** – **приведённое тепло**.

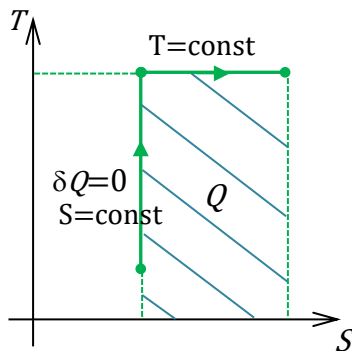
δQ – малое количество теплоты, полученное системой, после деления на температуру T , оказывается **приращением** энтропии. В отличие от теплоты, **энтропия** такая же **функция состояния** как температура, давление и внутренняя энергия. Изменение энтропии при переходе из одного равновесного состояния в другое может быть найдено по формуле:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T},$$

при этом не играет роли, какой именно процесс перевёл систему из состояния 1 в состояние 2. Важно, чтобы этот процесс был равновесным.

Диаграмма в координатах (T, S) : горизонтальная прямая – изотермический процесс,

вертикальная прямая – изоэнтروпийный процесс $S = \text{const}$, который к тому же является адиабатическим, так как, если $S = \text{const}$, то $dS = 0 \Rightarrow \delta Q = 0$. Количество теплоты – площадь под графиком процесса:



$$Q = \int_1^2 T dS.$$

$$\delta Q = dU + \delta A,$$

$TdS = dU + \delta A$ – первое начало термодинамики, записанное через энтропию.

$$dS = \frac{dU + \delta A}{T}$$

$$\int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dU}{T} + \int_1^2 \frac{\delta A}{T}$$

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dU}{T} + \int_1^2 \frac{PdV}{T}$$

Свойства энтропии:

- ✓ энтропия системы является суммой энтропий всех её частей, энтропия – аддитивная величина:

$$S = \sum_i S_i.$$

- ✓ определение энтропии, введённое Р. Клаузиусом, позволяет вычислять только изменение энтропии в равновесном процессе:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}.$$

Вычислим изменение энтропии простейшей макросистемы – идеального газа:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + \delta A}{T} = \frac{\nu C_V dT}{T} + \frac{PdV}{T} = \nu C_V \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV,$$

так как $U_{\text{иг}} = \nu C_V T$ и $dU = \nu C_V dT$, а $\delta A = PdV$.

Из уравнения состояния идеального газа:

$$PV = \nu RT \quad \text{и} \quad \frac{P}{T} = \frac{\nu R}{V}.$$

$$dS = \nu C_V \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V}.$$

Найдём конечное изменение энтропии при переходе идеального газа из первого состояния во второе интегрированием:

$$\int_1^2 dS = \int_1^2 \left(\nu C_V \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V} \right)$$

$$\int_1^2 dS = S_2 - S_1 = \Delta S$$

$$\int_{T_1}^{T_2} \nu C_V \frac{dT}{T} = \nu C_V \ln T \Big|_{T_1}^{T_2} = \nu C_V (\ln T_2 - \ln T_1) = \nu C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\int_{V_1}^{V_2} \nu R \frac{dV}{V} = \nu R \ln V \Big|_{V_1}^{V_2} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = \nu C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

– *изменение энтропии идеального газа.*

Понятие энтропии имеет двойное истолкование: макроскопическое и микроскопическое. Всё, что обсуждалось до настоящего момента – было *макроскопическим (термодинамическим) определением энтропии.*

Микроскопический смысл энтропии

Теперь рассмотрим *микроскопический смысл энтропии.*

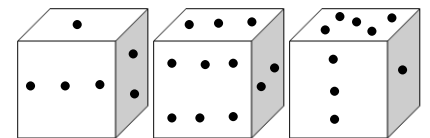
Людвигом Больцманом было установлено, что для любых состояний, равновесных и неравновесных,

$$S = k \ln \Omega ,$$

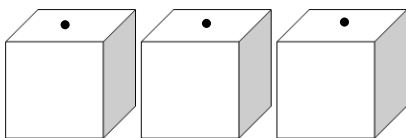
где k – постоянная Больцмана, а Ω – статистический вес макросостояния системы.

Статистический вес (сокращённо статвес) Ω – *число микроскопических состояний частиц системы*, то есть число наборов $(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, \vec{v}_1 \dots \vec{v}_N)$, *каждый из которых в макроскопическом масштабе воспринимается как наблюдаемое макроскопическое состояние системы.*

Попробуем понять, что такое энтропия на примере с предметом, который так любит теория вероятности, – игральной костью. Предположим, наша макросистема – это три кубика –



игральные кости, и в качестве макросостояния мы выбираем сумму выпавших на них очков. Допустим, мы хотим найти нашу систему в макросостоянии $\Sigma = 3$. Такое может произойти только

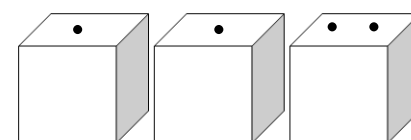
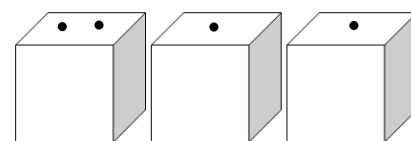
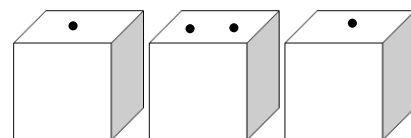


одним способом: на верхних гранях всех кубиков выпадает «единица». Такой набор, реализующий наше макросостояние, *единственен*. Есть только одно микросостояние, всё однозначно, и никакой неопределённости в нашей системе нет. Одно

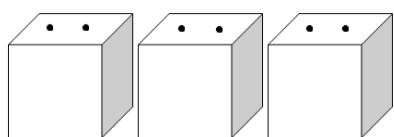
микросостояние – все «единицы», дает данное макросостояние со статвесом $\Omega = 1$. Система полностью определена, энтропия равна нулю: $S = k \ln 1 = 0$.

Микросостояние у нас – это задание состояния всех элементов (трёх кубиков).

Пусть теперь мы хотим найти нашу систему в макросостоянии $\Sigma = 4$. Такое может произойти если на верхней грани одного из кубиков выпадает «двойка», на двух других – «единичка». Три микросостояния реализуют наше макросостояние: $\Omega = 3$. $S = k \ln 3$ – энтропия такого состояния больше. В макросистеме появилась неопределённость: на каком из кубиков выпала «двойка»?

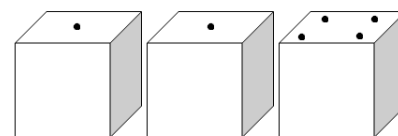


Пропустив сумму, равную 5, хотим найти нашу макросистему в макросостоянии $\Sigma = 6$. Такая сумма может

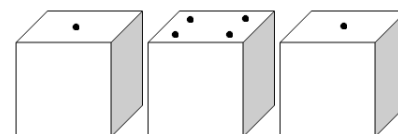


получиться в трёх случаях.

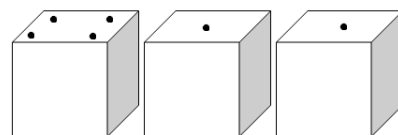
I случай: на верхних гранях всех кубиков выпадает «двойка» – одно возможное микросостояние.



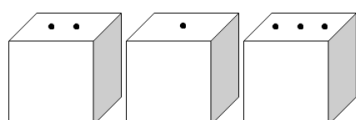
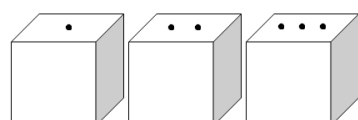
II случай: на верхней грани одного из кубиков выпадает «четвёрка», на двух других – «единичка». Три микросостояния реализуют наше макросостояние.



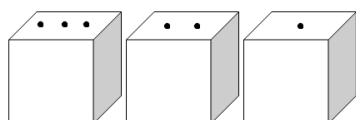
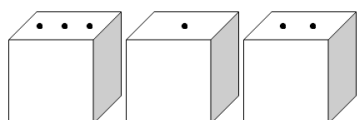
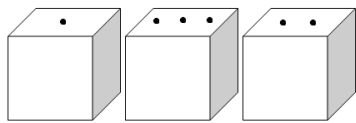
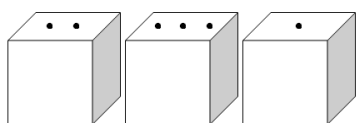
III случай: еще шесть микросостояний реализуют наше макросостояние $\Sigma = 6$.



Итого, макросостояние $\Sigma = 6$ реализуется 10-ю различными способами (микросостояниями), то есть его статвес $\Omega = 10$, а



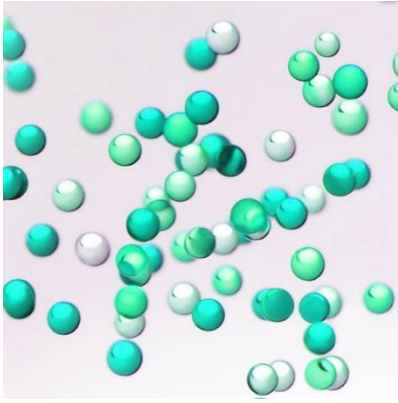
энтропия $S = k \ln 10$.



Мы видим, что чем больше значение суммы, тем больше разных способов ее получить (вспомним распределение молекул по модулю скорости!) и следовательно, больше неопределённость состояния

системы: угадать, какие именно числа выпали на кубиках становится все труднее. С увеличением значения суммы на кубиках число способов ее получить (статистический вес макросостояния) сначала увеличивается, достигает максимального значения 27 для суммы 10 и 11, а затем начинает уменьшаться. Очевидно, что сумму 18 можно получить, как и сумму 3, только одним способом.

Энтропия состояний с большим статистическим весом выше, поэтому *энтропию* можно рассматривать как *меру неопределённости («хаотичности») макросистемы*.



Если наша макросистема – система, состоящая из N частиц, то каждая её частица – это наш кубик, и значения $(\vec{r}_i; \vec{v}_i)$ – это «единичка» или «тройка», которая на нём выпала. Макросостояние системы с заданным значением, например, внутренней энергии U (то есть у наших кубиков – Σ) может быть получено огромным количеством микросостояний (см. Лекция 1.11):

$$\begin{pmatrix} \vec{r}_1 & \vec{r}_2 & \dots & \vec{r}_N \\ \vec{v}_1 & \vec{v}_2 & \dots & \vec{v}_N \end{pmatrix}.$$

Следовательно, статвес такого состояния Ω огромен, и энтропия системы очень большая. Чем больше частиц в системе, тем больше значение её энтропии. Можно сказать, что величина энтропии показывает, насколько сложная система перед нами.

Ещё раз вернёмся к случаю, когда $\Omega \rightarrow 1 \Rightarrow S = k \ln \Omega \rightarrow 0$. С классической точки зрения такое *единственное* состояние (в примере с кубиками случай $\Sigma = 3$ или $\Sigma = 18$) достигается только при условии прекращения движения всех частиц системы ($\vec{v}_1, \dots, \vec{v}_N = 0$). При этом они должны занять строго определённые положения в пространстве, образуя таким образом кристаллическую структуру. Отсутствие движения частиц системы означает, что её макроскопический параметр температура $T = 0$. Таким образом, *при температуре абсолютного нуля энтропия любой системы, достигшей равновесного состояния, обращается в нуль*. В этом заключается содержание **теоремы Нернста**, которую ещё иногда называют третьим началом термодинамики: $S \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$.

Наш пример с кубиками позволяет прийти еще к одному очень важному выводу. Допустим, мы бросаем кубики много раз. Какие суммы мы будем получать в результате чаще? Очевидно, что те, которые могут быть получены большим числом способов: 10 или 11 мы будем получать в 27 раз чаще, чем 3 или 18, и примерно в половине случаев сумма будет лежать в диапазоне от 9 до 12. Таким образом, на практике будут реализовываться только макросостояния с наибольшим статистическим весом, и, следовательно, с максимальной энтропией. И чем больше частиц в системе, тем менее вероятны отклонения от этого правила.

Внешние условия определяют микросостояния, доступные системе, и их число. В пределах доступных микросостояний система достигает равновесного макросостояния, а энтропия – соответствующего этому состоянию максимального значения. Изменение внешних условий, таким образом, будет приводить к изменению энтропии. Значение энтропии следует за изменением внешних условий, достигая максимального значения совместимого с внешними условиями.

Энтропия является столь же полноправной величиной, характеризующей состояние физической системы, как и давление, объём, температура и внутренняя энергия. Однако, в отличие от них, в повседневной жизни понятие энтропии не используется. С ним не связаны никакие

интуитивные представления, всегда облегчающие понимание, о чём идёт речь. Нам и без точных определений понятны слова о высоком давлении, малом объёме или низкой температуре. Но сравнить энтропии воздушного шарика и окружающего его воздуха мы не сможем. С этим и связаны проблемы представления об этой функции состояния.

Кроме физики, термин энтропии широко употребляется в математике: теории информации и математической статистике. В этих областях знания энтропия определяется статистически (у нас сформулировано как микроскопическое определение) и называется статистической или информационной энтропией (ещё одно название *энтропия Шеннона*). Поскольку энтропия интерпретируется как мера неопределённости (неупорядоченности) некоторой системы, то можно говорить, что какой-либо опыт (испытание), проведенный с такой системой, возможно будет иметь разные исходы, и, следовательно, мы получим разное количество информации о ней. Тогда энтропия

$$S = \langle I \rangle ,$$

где I — информация, полученная в одном опыте над системой. То есть по Шеннону энтропия — это среднее количество информации, получаемое от системы в процессе опытов.

Количество информации, которое можно получить о системе в опыте, напрямую зависит от того, насколько вероятно состояние, в котором находится система: $I \sim -\log w$, w — вероятность (см. Лекцию 1.12) состояния системы. Например, мы изучаем сейсмоактивность в Санкт-Петербурге в течение многих лет. По опытам прошлых лет и этого года землетрясений в Санкт-Петербурге не было. Землетрясения в Санкт-Петербурге маловероятны, наш город расположен на геологической плите (части Восточно-Европейской платформы). Вероятность отсутствия землетрясений стремится к единице $w \rightarrow 1$, значит $I \rightarrow 0$, и энтропия сообщения о текущем уровне сейсмоактивности тоже стремится к нулю, поскольку его содержание легко угадать. Как и в случае с единственно возможным набором микросостояний для реализации какого-либо макросостояния нет никакого секрета в том, какие это микросостояния. Таким образом, и здесь энтропия выступает как мера неопределённости или разнообразия состояний системы.

Разработали

доцент кафедры физики Андреева Т.А.,

профессор кафедры физики Лукин А.Я.