

## Лекция 20

# ЭНТРОПИЯ И ВЕРОЯТНОСТЬ. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ВЕРОЯТНОСТЬ

### Термины и понятия

Абсолютный нуль	Объединить
Безграничный	Ограничение
Бесконечно малый	Огромный
В принципе	Отклонение
Вероятность	Отступление
Вселенная	Перенумеровать
Выяснить (выяснять)	Полностью
Глубокий смысл	Предоставленный (от глаг. предоста- вить)
Достигать	Применим, -а, -о, -ы
Жирная (точка)	Равновероятные события
Запрещаемый (от глаг. запрещать)	Следует = нужно, рекомендуется
Изобразить (изображать)	Теплоизолированная система
Квантовый характер	Термодинамическая вероятность
Касаться	Убедительно
Касающийся	Эквивалентный
Мысленно	Энтропия
На практике	
Несостоятельный	

### 20.1. ЭНТРОПИЯ

Итак, мы ввели понятие энтропии. Энтропия – функция состояния системы. Если тело (или система тел) при переходе из одного состояния в другое на бесконечно малом участке этого перехода получает бесконечно малое количество теплоты  $\delta Q$ , то отношение  $\frac{\delta Q}{T}$  является дифференциалом некоторой функции  $S$ . Эта функция – энтропия:

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

При обратимом процессе изменение энтропии:

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

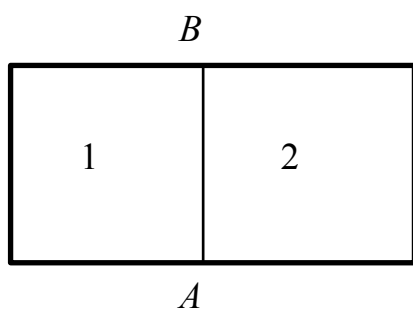
при этом изменение энтропии  $\Delta S$  не зависит от пути перехода из состояния 1 в состояние 2.

Теплоизолированная (или замкнутая) система – это система, не получающая и не отдающая тепла. Теоретически доказано, что в замкнутой системе все необратимые процессы протекают в сторону возрастания энтропии, т.е.  $\Delta S > 0$ . В частном случае, когда все процессы системы обратимы, то изменение энтропии равно нулю, т.е.  $\Delta S = 0$ . Кратко выше сказанное можно записать так:

$$\Delta S \geq 0,$$

(знак равенства относится к обратимым процессам, знак неравенства – к необратимым). Выражение  $\Delta S \geq 0$  тоже является одной из формулировок второго начала термодинамики, энтропия – критерий обратимости и необратимости процессов. По тому, как изменяется  $\Delta S$ , можно узнать: обратим процесс или нет. Энтропия, так же как и внутренняя энергия, является важнейшей функцией, определяющей термодинамический процесс, поскольку именно энтропия определяет направление протекания процесса.

Согласно второму началу термодинамики все процессы в замкнутой системе происходят в направлении возрастания энтропии. Если система в конечном состоянии находится в равновесном состоянии, то энтропия достигает максимума, и все процессы в системе прекращаются. Этот вывод противоречит основным положениям молекулярно-кинетической теории. Рассмотрим, например, закрытый сосуд, разделённый перегородкой  $AB$  на две одинаковые части 1 и 2. Пусть сначала в части 1 сосуда находится  $N$  молекул идеального газа, а в части 2 –



вакуум. В момент  $t = 0$  мгновенно уберем перегородку  $AB$ . Газ начнет расширяться. Молекулы из части 1 переходят в часть 2. Спустя некоторое время возникнет обратный поток частиц из части 2 в часть 1, после чего начнется и будет продолжаться обмен молекулами между частями 1 и 2.

Когда число молекул  $N_1$  и  $N_2$  в обеих частях сосуда, а также потоки туда и обратно станут одинаковыми, наступит состояние равновесия. Это состояние будет динамическое, а не статическое равновесие. В состоянии динамического равновесия  $N_1 = N_2 = \frac{N}{2}$  почти никогда не вы-

полняется, потому что молекулы движутся хаотично, а  $N_1$  и  $N_2$  мгновенные значения числа молекул в обеих частях сосуда. Однако среднее число частиц за достаточно большой промежуток времени в обеих частях сосуда будет одинаковым и тогда можно записать:  $\bar{N}_1 = \bar{N}_2 = \frac{N}{2}$ .

Самопроизвольные отклонения числа частиц  $N_1$  и  $N_2$  от средних значений обусловленные тепловым движением молекул, называются флуктуациями.

В рассматриваемом примере возможна такая ситуация, когда все молекулы газа, первоначально распределенные равномерно по всему объёму сосуда, самопроизвольно соберутся в одной из частей сосуда – в части 1 или в части 2. С точки зрения молекулярно-кинетической теории такая ситуация возможна, но при большом числе частиц маловероятна.

Энтропия – это функция состояния термодинамической системы, приращение которой равно приведенной теплоте равновесного перехода системы из начального состояния в конечное. Такое определение основывается на началах термодинамики. Рассмотрим молекулярно-кинетический смысл энтропии.

Следствием второго начала термодинамики является закон возрастания энтропии в адиабатически изолированной системе. Все процессы в адиабатически изолированной системе происходят в направлении возрастания энтропии:  $\Delta S = S_{кон} - S_{нач} \geq 0$ , где  $S_{кон}$  и  $S_{нач}$  – энтропия в конечном и начальном состояниях. Если в термодинамической адиабатически изолированной системе все макропроцессы, которые могли совершаться только увеличением энтропии, завершены и система пришла в состояние равновесия, то энтропия такой системы имеет максимальное значение. Таким образом, *в состоянии равновесия энтропия адиабатически изолированной системы максимальна.*

Обратный переход такой системы из состояния с большей энтропией в состояние с меньшей энтропией *невозможен*, так как его осуществление противоречит второму началу термодинамики.

В молекулярно-кинетической теории для описания свойств термодинамических систем и процессов применяется понятие вероятности состояния. Тогда, используя понятие вероятности состояния, следствия второго начала термодинамики можно сформулировать так: *всякий процесс в адиабатически изолированной системе представляет собой переход из состояния с меньшей вероятностью в состояние с большей вероятностью. Вероятность равновесного состояния максимальна. А*

переход системы из состояния с большей вероятностью в состояние с меньшей вероятностью невозможен.

Отсюда следует, что понятие энтропии и вероятности состояния должны быть тесно связаны между собой. Найдем эту взаимосвязь.

### 20.3. СТАТИСТИЧЕСКИЙ СМЫСЛ ВТОРОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ КЛАССИЧЕСКОЙ СТАТИСТИКИ

1. Молекулы системы представляют собой частицы, подчиняющиеся законам классической механики. Энергия и другие характеристики частиц изменяются непрерывно и могут принимать значения от 0 до сколь угодно больших значений.

2. Принцип различимости тождественных частиц: молекулы обладают индивидуальностью, позволяющей их отличать друг от друга. Поэтому, перестановки местами двух молекул, находящихся в различных состояниях, приводят к переходу системы из одного микросостояния системы в другое.

3. Все микросостояния системы равновероятны.

**Микросостояние** – это состояние, в котором заданы параметры всех частиц системы. Параметры частиц, определяющие их микросостояния: пространственные координаты, скорость, энергия, импульс и т.д.

**Макросостоянием термодинамической системы** называется такое состояние системы, в котором заданы значения её макроскопических параметров: давления, объёма, температуры, внутренней энергии, энтропии и т.д.

Молекулы газа находятся в вечном хаотическом движении. Рассмотрим сосуд, в котором находится только одна молекула. Мысленно разделим

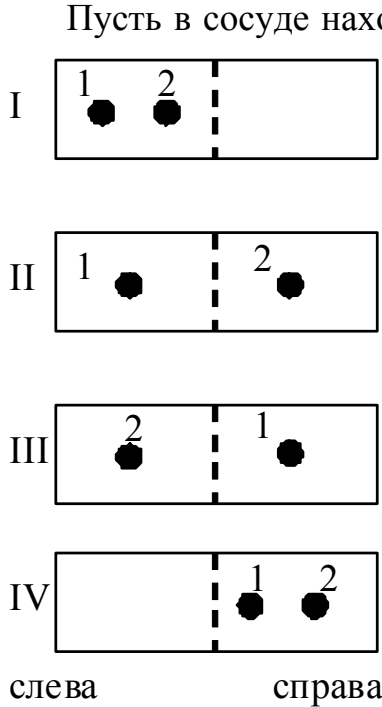


слева                      справа

сосуд на две части: левую и правую. Молекула с равной вероятностью может попасть или в левую часть, или в правую часть сосуда. Микросостояние системы характеризуется числом молекул, находящихся в той или иной части сосуда. Вероятность  $\omega$  каждого события равна отношению числа случаев, при которых осуществляется данное событие, к полному числу возможных событий: число возможных случаев распределения молекул по сосуду равно 2, тогда вероятность того, что молекула нахо-

дится в левую часть сосуда равна  $\frac{1}{2}$ , а вероятность того, что молекула находится в правой части сосуда равна  $\frac{1}{2}$ .

дится в левой части сосуда равна:  $\omega_1 = \frac{1}{2}$ . Вероятность того, что молекула находится в правой части сосуда  $\omega_2 = \frac{1}{2}$ . Оба события равновероятны.



№ микросостояния	I	II	Число микросостояний	$W_T$ (термодинам. вероятность)	$\omega$ (математ. вероятность)
1	1 2	–	1	1	$\omega_1 = \frac{1}{4} = \frac{1}{2^2}$
2	1 2	2 1	2	2	$\omega_2 = \frac{1}{2} = \frac{2}{2^2}$ Равномерное распределение
3	–	1 2	1	1	$\omega_3 = \frac{1}{4} = \frac{1}{2^2}$

Если в сосуде находятся три молекулы, то число равновероятных случаев распределения этих молекул будет равно восьми, и вероятность любого события из них равна:

$$\omega = \frac{1}{8} = \frac{1}{2^3}.$$

Если в сосуде находятся сто молекул, то вероятность того, что все сто молекул соберутся в одной половине сосуда, в то время как другая половина сосуда останется совершенно пустой, равна:

$$\omega = \frac{1}{2^{100}}.$$

Эта вероятность настолько мала, что практически можно считать маловероятным наблюдение случая, когда все молекулы соберутся в одной половине сосуда, а вторая половина будет пустой.

В реальных условиях число молекул в одном кубическом сантиметре газа равно примерно  $10^{20}$ . Если взять сосуд емкостью  $1 \text{ см}^3$  и мысленно разделить его на две части, то вероятность того, что все молекулы соберутся в одной половинке этого кубического сантиметра будет равна:

$$\omega = \frac{1}{2^{10^{20}}}.$$

Ясно, что это событие практически никогда не осуществляется.

Более вероятным является равномерное распределение молекул по всему объему сосуда. Это видно даже на самом простом примере (см. рис.). Состояния II и III, изображенные на рис, совершенно не различимы друг от друга, оба эти состояния можно рассматривать как одно состояние (назовем его «макросостояние»), соответствующее равномерному распределению молекул по объему, но это состояние может реализоваться двумя способами (двумя «микросостояниями») и его вероятность равна:

$$\frac{1}{4} + \frac{1}{4} = \frac{1}{2}.$$

Даже в таком простейшем случае вероятность равномерного распределения молекул по объему сосуда является наибольшей.

Сделаем вывод. Число возможных случаев распределения  $N$  молекул по **двум** отсекам можно рассчитать по формуле  $2^N$ , число возможных перестановок молекул по отсекам  $p = \frac{N!}{N_1! \cdot N_2!}$ , а математическая вероятность того или иного распределения молекул по двум отсе-

кам равна  $\omega = \frac{p}{2^N}$ , где  $N_1$  и  $N_2$  – число молекул в каждом отсеке, в нашем случае  $N_2 = N - N_1$ .

Пример 1. Рассчитаем математическую вероятность того, что две молекулы распределены по двум отсекам равномерно

$$\omega_2 = \frac{N!}{N_1! \cdot N_2! \cdot 2^N} = \frac{2!}{1! \cdot 1! \cdot 2^2} = \frac{1 \cdot 2}{1 \cdot 1 \cdot 2^2} = \frac{2}{4} = \frac{1}{2} \text{ (сравните с таблицей).}$$

Вероятность какого-либо состояния системы больше вероятности отдельного распределения молекул в  $W$  раз:  $\omega_2 = \omega_1 \cdot 2$  или  $\omega = \omega_1 \cdot W$ , где  $W$  – термодинамическая вероятность состояния системы.

Термодинамическая вероятность (статистический вес)  $W$  – это число микросостояний, которыми может быть реализовано (осуществлено) данное макросостояние. Из определения следует, что термодинамическая вероятность  $W = \frac{\omega}{\omega_1}$ , в рассмотренном ранее примере:

$$W = \frac{\omega}{\omega_1}, \text{ в рассмотренном ранее примере:}$$

$$W_2 = \frac{\omega_2}{\omega_1} = \frac{1/2}{1/4} = 2, \text{ значит число микросостояний, которыми может быть}$$

реализовано данное макросостояние равно 2.

Термодинамика всегда имеет дело с системами, состоящими из огромного числа молекул. Газ всегда стремится занять весь предоставленный ему объем, чтобы молекулы газа равномерно распределились по всему объему. Равномерное распределение молекул газа по всему объему реализуется не потому, что оно является единственно возможным, а потому, что термодинамическая вероятность такого распределения неизмеримо выше термодинамической вероятности любых других распределений.

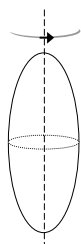
Необратимые процессы – особенность молекулярных явлений. Причина одна. Каждый необратимый процесс связан с возрастанием термодинамической вероятности. Еще Больцман отметил, что процессы в природе протекают так, что система переходит из состояния менее вероятного в более вероятное. Уже одно это заставляет предполагать, что между энтропией и термодинамической вероятностью состояния есть связь. Наличие такой связи было показано Больцманом. Согласно Больцману энтропия  $S$  прямо пропорциональна логарифму термодинамической вероятности  $W$ :

$$S = k \ln W + const,$$

постоянная Больцмана  $k$  является коэффициентом пропорциональности.

Формула Больцмана определяет энтропию  $S$  с точностью до  $const$ , но это не играет роли, т.к. физический смысл имеет лишь изменение энтропии  $\Delta S$  (как и в случае потенциальной энергии). Термодинамическая вероятность  $W$  является мерой беспорядка в системе, значит, энтропия является мерой беспорядка, обусловленного хаотическим движением атомов и молекул. Следовательно,  $S$  является *мерой неупорядоченности* системы.

В состоянии равновесия (это наиболее вероятное состояние системы) число микросостояний максимальное, следовательно, энтропия  $S - \max$ .



Энтропия упорядоченного движения беспорядком не обладает, оно может быть реализовано единственным способом и  $W = 1$ ,  $S = k \ln W = 0$ .

Выражение  $S = k \ln W + const$  тоже является формулировкой второго начала термодинамики. Второе начало термодинамики является статистическим законом. Статистический смысл второго начала термодинамики заключается в том, что второе начало применимо лишь к системам, состоящим из огромного числа молекул. Процессы, запрещаемые вторым началом термодинамики, являются не невозможными, а только очень-очень маловероятными.

Вечный двигатель второго рода принципиально допустим, но его создание маловероятно. Поэтому говорят, что существует *статистический запрет* на создание вечного двигателя второго рода.

Процессы, идущие с уменьшением энтропии (а не с возрастанием ее) возможны, только их вероятность также очень мала. При малом числе молекул будут часто наблюдаться отступления, отклонения от второго начала термодинамики. Второе начало термодинамики не применимо для систем с очень малым числом частиц.

Но второе начало термодинамики имеет ограничение и с другого конца. Второе начало термодинамики не применимо для систем с бесконечно большим числом частиц. Нельзя, например, применять второе начало термодинамики ко всей Вселенной, которая является бесконечной и безграничной. Таковы границы применимости второго начала термодинамики.

## 20.4. ПОНЯТИЕ О ТЕОРЕМЕ НЕРНСТА



Изменение энтропии  $\Delta S$  при обратимых процессах определяется по формуле:

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

Термодинамика имеет дело только с разностями энтропии. Теорема Нернста, которую часто называют третьим началом термодинамики, утверждает, что при абсолютном нуле изменение энтропии превращается в нуль для всех тех состояний системы, между которыми в принципе возможен обратимый переход даже при самых низких температурах.

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0,$$

это математическая запись третьего начала термодинамики. Отметим, что процесс, возможный в принципе, совсем не обязательно может быть осуществлен на практике. Вместо уравнения  $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$  можно на-

писать другое, которое математически эквивалентно данному уравнению, но которое более удобно для практического применения:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0,$$

при температуре абсолютного нуля энтропия любого вещества равна нулю.

Если рассматривать идеальный газ, то при температуре абсолютного нуля ( $T = 0$ ) должно прекратиться хаотическое, т.е. тепловое, движение его молекул, так как кинетическая энергия молекулы идеального газа зависит только от его температуры. Но идеальный газ – это заведомо идеализированный объект. Не следует думать, что при абсолютном нуле температуры прекращается всякое движение. Например, при абсолютном нуле полностью сохраняется движение электронов в атомах. Это внутриатомное движение имеет чисто квантовый характер и рассматривается квантовой механикой.

Абсолютный нуль температуры означает (если, конечно, не иметь в виду только идеальный газ) не отсутствие движения молекул, а такое состояние тела, при котором дальнейшее уменьшение интенсивности движения молекул за счет отдачи энергии окружающим телам невозможно. Из третьего начала термодинамики Нернст вывел следствие, которое сформулировал как **невозможность достижения абсолютного нуля**. Доказательства этого положения, проведенные Нернстом, оказались несостоятельными. Это было убедительно показано Эйнштейном. Однако предположение Нернста о невозможности достижения абсолютного нуля посредством какого-либо конечного реального процесса

оказалось справедливым. К абсолютному нулю можно лишь приближаться, достигая температур, все более и более близких к абсолютному нулю.

## 20.5. ОСНОВНОЕ УРАВНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ

Согласно первому началу термодинамики:

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

где

$$\delta A = PdV.$$

Энтропия  $S$  – это физическая величина, дифференциал которой:

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

Отсюда

$$\delta Q = TdS.$$

Подставив  $\delta Q = TdS$  в выражение первого начала термодинамики, получим:

$$TdS = dU + PdV.$$

Это основное уравнение термодинамики, объединяющее первое и второе начала термодинамики, записанное для обратимых процессов. При необратимых процессах энтропия системы возрастает  $TdS > \delta Q$

$$TdS > dU + PdV.$$

Объединяя обе формы записи, получим основное уравнение термодинамики, записанное в виде:

$$TdS \geq dU + PdV,$$

где знак равенства относится к обратимым процессам, а знак неравенства – к необратимым.

В случае обратимых процессов выполняется термодинамическое тождество  $TdS = dU + \delta A$ , можно записать в виде:

$$\delta A = TdS - dU = d(TS) - SdT - dU \text{ или } \delta A = -dF - SdT,$$

где  $F = U - TS$  – называется **свободной энергией**.

Физический смысл свободной энергии можно определить из выражения  $\delta A = -dF - SdT$ .

При  $T = const$   $\delta A = -dF$  и  $A_{1-2} = F_1 - F_2$ .

Следовательно, **работа, совершаемая системой в обратимом изотермическом процессе равна убыли свободной энергии системы.**

Из выражения  $F = U - TS$  видно, что свободная энергия составляет лишь часть внутренней энергии системы, так как  $TS > 0$ . Величина

$TS$  имеет размерность энергии и представляет собой ту часть внутренней энергии системы, которую нельзя в обратимом изотермическом процессе превратить в работу. Это как бы «обесцененная» часть внутренней энергии системы, которую часто называют **связанной энергией**. При одной и той же температуре связанная энергия тем больше, чем больше энтропия системы.

### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Как Вы понимаете выражение: «Энтропия – это функция состояния»?
2. Какая система называется теплоизолированной (или замкнутой)?
3. Как изменяется энтропия при протекании необратимых процессов в замкнутой системе? При протекании обратимых процессов?
4. Напишите основное уравнение термодинамики.
5. Что такое термодинамическая вероятность?
6. Как связаны энтропия и термодинамическая вероятность?
7. Почему второе начало термодинамики является статистическим законом?
8. Чему равно изменение энтропии при абсолютном нуле?