Статистический смысл энтропии.
Флуктуации.

Задачи: 9.45 Т4 9.6 9.8

ЗАДАНИЕ: 8.51 Т2 9.28 9.40

Статистический смысл энтропии.

Макросостояние это состояние вещества, характеризуемое его термодинамическими параметрами P,V,T,S...

Состояние же системы, характеризуемое состоянием каждой входящей в систему молекулы, называют **микросостоянием** – точка в фазовом пространстве q_i, p_i, (i=1...N), где N для моля газа $6 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$.

Так как молекулы движутся хаотически, то имеется много микросостояний, соответствующих одному макросостоянию.

Обозначим W число микросостояний, соответствующее данному макросостоянию (как правило, W» 1). Термодинамической вероятностью или статистическим весом макросостояния W - называется число микросостояний, осуществляющих данное макросостояние (или число перестановок одноименных элементов, при которых сохраняется данное макросостояние).

Термодинамическая вероятность W- максимальна, когда система находится в равновесном состоянии. В состоянии равновесия и термодинамическая вероятность, и энтропия максимальны. Из этого можно сделать вывод, что между ними существует связь.

Энтропия S – аддитивная величина:$S = \sum\limits_{i=1}^{n}$, где $\sum\limits_{i=1}^{n}$ - сумма энтропий тел, входящих в систему.

Вероятность сложного события, есть произведение вероятностей состояний:

$W = W_1 W_2$, где W_1 – первое состояние; W_2 – второе состояние.

Аддитивной величиной является логарифм термодинамической вероятности:

$\ln W = \ln W_1 + \ln W_2$, Поэтому Л. Больцман предложил: $S = k \ln W$, где k – коэффициент Больцмана.

С этой точки зрения энтропия выступает, как мера беспорядочности, хаотичности состояния. Связь между S и W позволяет несколько иначе сформулировать второе начало термодинамики: **наиболее вероятным** изменением энтропии является ее возрастание.

Энтропия – вероятностная статистическая величина.

Утверждение о возрастании энтропии потеряло свою однозначность. Её увеличение вероятно, но не исключаются флуктуации.

ФЛУКТУАЦИИ.

Связь энтропии с вероятностью данного состояния: $S = k \cdot \ln(W)$**,** **S>0**.

Рассматриваются только те микросостояния, для которых:

(I) месторасположения всех частей расположены в рамках сосуда,
(II) для получения общей энергии газа кинетические энергии атомов суммируются.

Флуктуации $\triangle x = x - < x >$ – случайные отклонения физических величин от их средних значений.

Мерой **флуктуации** величины x служит квадратичное отклонение S_{x} или его относительная величина $d_x = S_{\text{x}}/\text{x}, \text{где} \text{S}_x^2$ её дисперсия

$D_x = S_x^2 =< (x- < x >)^2 >=< x^2 - 2x < x > + < x >^2>=< x^2 > -2 < x >^2 + < x >^2 =< x^2 > - < x >^2$.

Флуктуации средней энергии, плотности, давления, очень малы, значительно меньше самих флуктуирующих величин.

Флуктуации выражаются через **равновесные** термодинамические параметры и производные термодинамических потенциалов.

Например, для систем с постоянным объёмом V и постоянным числом частиц N, находящихся в контакте с термостатом (с температурой T), каноническое распределение Гиббса даёт для **Флуктуации энергии E**:

$< \triangle E^2 >= (kT)^2 C_V$.

Для систем с постоянным объёмом в контакте с термостатом и резервуаром частиц большое каноническое распределение Гиббса даёт для Флуктуации числа частиц:

$< \triangle N^2 >= kT \left(\frac{\partial < N >}{\partial \mu} \right)_{T,V}$, где μ – химический потенциал.

В приведённых примерах флуктуируют т.н. экстенсивные (пропорциональные объёму) величины. Их относительные квадратичные Флуктуации пропорциональны величине 1/N (N для моля $6{\cdot}10^{23}$)и, следовательно, оченьмалы.

Биномиальное распределение.

Пусть в большом объеме V выделена малая часть v и p вероятность нахождение какой либо определенной молекулы в объеме v, а q=1-p вероятность ее нахождения в объеме (V-v). Очевидно, что p=v/V. Тогда вероятность, что n молекул находятся в объеме v, а остальные (N-n) молекул в объеме (V-v) дается выражением

$P_n = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}$

Это **биномиальное распределение**, где $\sum\limits_{=0}^{\infty} P_n = (p+q)^N = 1$.

Отсюда по общим правилам можно получить среднее значение n

$< n >= \sum\limits_{=0}^{\infty} n P_n = Np \sum\limits_{=1}^{N} \frac{(N-1)!}{(n-1)!(N-n)!} p^{n-1} q^{N-n} = Np.$

$< n(n-1) >= N(N-1)p^2$, откуда $< n^2 >= N(N-1)p^2 + < n >$, тогда для дисперсии

$$< \triangle n^2 >=< n >^2 - < n >^2=< n > -Np^2 =< n > (1-p)$$

Для v«V p«1 и $< \triangle n^2 > \simeq < n >$ и относительная флуктуация n

$$\frac{\sqrt{<\triangle n^2>}}{<n>} = \frac{1}{\sqrt{<n>}}$$

Задача 9.45

Сосуд разделен перегородкой на два различных объема, так что в одном объеме содержится N_1 атомов газа, а в другом N_2. Температуры и давления газов одинаковы. Газ одноатомный, идеальный. Затем перегородку убирают и газы перемешиваются. Вычислить изменение энтропии после смешения, если:

1) газы различны;

2) газы одинаковы.

==

Для идеального газа $S = N(S_0 + C_v \ln T + k \ln \frac{V}{N})$

1) До смешивания

$S_1 = \nu_1(s_{01} + C_{v1} \ln T + R \ln \frac{V_1}{\nu_1}) + \nu_2(s_{02} + C_{v2} \ln T + R \ln \frac{V_2}{\nu_2})$;

После смешивания

$S_2 = \nu_1(s_{01} + C_{v1} \ln T + R \ln \frac{V_1+V_2}{\nu_1}) + \nu_2(s_{02} + C_{v2} \ln T + R \ln \frac{V_1+V_2}{\nu_2})$;

Пусть $C_{v1} = C_{v2}$, тогда $S_2 - S_1 = \nu_1 R \ln \frac{V_1+V_2}{V_1} + \nu_2 R \ln \frac{V_1+V_2}{V_2}$ или

$\Delta S_1 = N_1 k \ln \frac{N_1+N_2}{N_1} + N_2 k \ln \frac{N_1+N_2}{N_2}$

Если $N_1 = N_2 \Rightarrow \Delta S_1 = R \ln 2 \neq 0$;

2) $\Delta S_2 = 0$

$\Delta S_1 \neq \Delta S_2$ - ПАРАДОКС.

Задача Т-4 (5А-2017)

Ионы солей иттербия имеют спин s = 7/2. Во внешнем магнитном поле B энергия иона зависит от ориентации спина и может при- нимать значения $E_m = m\mu bn$, где μ Ч известная константа, и m = ?s,-s+1,...,?s-1,s. Найти изменение энтропии ?S и количество теплоты Q, поглощаемое 1 молем соли при еў квазистатическом изотерми- ческом размагничивании от очень большого ($B_0 >> kT/\mu$) до нулевого поля ($B_1 = 0$) при температуре T. Взаимодействием ионов между собой прене- бречь.

Ответ: $\Delta S = Rln8$, $Q = RTln8$.

==

Вероятность P_m состояния с проекцией спина m

$P_m = \frac{1}{Z}\exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) = \frac{1}{Z}\exp\left(-\frac{mB\mu}{kT}\right) \simeq 1$ т.к. $B\mu >> kT$.

Все ионы на нижнем уровне $m = -\frac{7}{2}$ и $S_0 = k\ln W = k\ln 1 = 0$, $S_0 = 0$

После размагничивания $\mu B = 0$, поэтому ионы с равной вероятностью распределяются по всем 2S+1=8 уровням.

$\Delta S = S_1 - S_2 = -kN\Sigma_{i=1}^{8} P_i \ln P_i = -R\Sigma_{i=1}^{8}\frac{1}{8}ln\frac{1}{8} = R8\frac{1}{8}ln8 = R\ln 8$

$\Delta S = \frac{Q}{T}$;

$Q = T\Delta S =$ RTln 8

Задача 9.6

Определить величину объема V в идеальном газе, в котором средняя квадратичная флуктуация числа частиц составляет $\alpha = 10^{-6}$ от среднего числа частиц в том же объеме. Определить также среднее число частиц $\bar{N}., v.$

==

$\alpha = \frac{\sqrt{\overline{\Delta N^2}}}{\overline{N}} = \frac{1}{\sqrt{\overline{N}}}$

$\overline{N} = nV$, где $n = 2.7 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$ - число частиц в единице объема

$\alpha = \frac{1}{\sqrt{vn}} \Rightarrow v = \frac{1}{n\alpha^2} = 3.7 \cdot 10^{-8}$ см^3

$\overline{N} = nV = \frac{1}{\alpha^2} = 10^{12}$

Задача 9.8

Определить предельную чувствительность $\Delta T/T$ идеального газового термометра, в котором температура измеряется по объему газа при постоянном давлении. Количество газа в термометре равно 10^{-3} моля.

==

$\frac{\Delta T}{T}$ определяется флуктуациями.

Уравнение состояния PV=NkT

$\Delta T = \frac{P}{Nk}\Delta V = \frac{T}{V}\Delta V$

$\Delta V = \sqrt{\overline{\Delta V^2}} = \sqrt{\frac{kT}{-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}} = \frac{V}{\sqrt{N}}$,

т.к. $P = Nk\frac{T}{V}$ и $-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = Nk\frac{T}{V^2}$

$\frac{\Delta V}{V} = \frac{1}{\sqrt{N}} \Rightarrow \frac{\Delta T}{T} = \frac{\sqrt{\overline{\Delta T^2}}}{T} = \frac{1}{\sqrt{N}}$

$N = 10^{-3}N_A = 6 \cdot 10^{20}$

$\frac{\Delta T}{T} = \frac{1}{\sqrt{6 \cdot 10^{20}}} = 0.4 \cdot 10^{-10}$