

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА И ТЕРМОДИНАМИКА
Лабораторная работа № 5
ЭНТРОПИЯ

Содержание:

1. Теоретическая часть.
2. Сведения о возможностях компьютерной программы entropy.exe.
3. Порядок выполнения работы.
4. Контрольные вопросы и список литературы.

Цель работы

1. Изучить понятия обратимости и необратимости процессов, направления времени.
2. Познакомиться с понятиями макро- и микросостояний, статвеса и энтропии макросостояния.
3. Изучить зависимость процесса установления равновесного состояния от числа частиц. Для разных стадий этого процесса определить среднее значение энтропии, абсолютные и относительные флуктуации изучаемой системы.

Оборудование и программное обеспечение

1. Персональный компьютер с операционной системой Windows-8, 2000, XP.
2. Программа entropy.exe, файл entropy.doc

Подготовка к работе

По настоящему описанию или имеющемуся учебнику изучить следующие вопросы:

1. Макро- и микросостояния. Статистический вес.
2. Модель «Частицы в ящике».
3. Равновесные и неравновесные состояния. Необратимые процессы.
4. Энтропия. Формулировка второго начала термодинамики.

Вопросы для самоподготовки

1. Что называется макросостоянием? Как оно задаётся?
2. Как задаётся микросостояние?
3. Что называется статистическим весом заданного макросостояния?
4. Как задаётся макросостояние в модели «Частицы в ящике»?
5. Как в модели «Частицы в ящике» задаётся микросостояние?
6. Что утверждает эргодическая гипотеза?
7. Какое макросостояние называется равновесным? Что можно сказать о статвесе равновесного состояния?
8. Что такое флуктуации?
9. Какие состояния называются неравновесными?
9. Как в нашей модели рассчитывается статвес заданного макросостояния?
10. Какие процессы называются необратимыми?
11. Что называется энтропией заданного макростояния? Как в нашей модели рассчитывается энтропия заданного макросостояния?
12. Что утверждает второе начало термодинамики?
13. Какие состояния называются упорядоченными? Какие – беспорядочными?

14. Какая связь существует между энтропией и беспорядком?

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Понятие энтропии можно четко и ясно сформулировать в рамках статистической термодинамики, где энтропия S определяется как величина, пропорциональная натуральному логарифму числа квантовых состояний Ω , доступных для системы:

$$S \equiv k \ln \Omega, \quad (1)$$

здесь $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана.

В классической механике нет аналога квантового состояния, поэтому возникает вопрос, что же именно мы должны подсчитать, как найти величину Ω – число квантовых состояний. Без некоторого привлечения понятий квантовой механики при подсчете энтропии реальных физических систем принципиально нельзя обойтись.

Для иллюстрации статистического определения энтропии мы воспользуемся простейшей моделью – различимых частиц в ящике.

1. Макро- и микросостояния. Статистический вес

Макросостояние – это состояние тела, содержащего огромное число частиц ($N \sim N_A$), *заданное с помощью макроскопических величин, характеризующих все тело в целом*. Такими величинами могут быть давление p , объем V , температура T , внутренняя энергия U .

Задать **микросостояние** – это значит задать состояния всех частиц, из которых состоит макроскопическое тело.

В классической механике состояние материальной точки считается заданным, если задан ее радиус-вектор \vec{r} и вектор ее скорости \vec{v} . Величины \vec{r} и \vec{v} изменяются с течением времени *непрерывно*, поэтому в рамках классической механики нельзя ввести понятие «*число состояний, в которых может находиться частица*». Такая возможность появляется при описании микрочастиц на более глубоком, квантовом уровне, где величины, характеризующие состояние микрочастиц, изменяются скачкообразно, дискретно.

Статистический вес (статвес) – это число различных микросостояний, соответствующих данному макросостоянию.

Мы будем обозначать статвес греческой буквой Ω .

Рассмотрим простую модель, иллюстрирующую понятия макро-, микросостояния, статистического веса – **модель «Частицы в ящике»**.

Пусть идеальный газ состоит из N частиц, помещенных в сосуд, разделенный пополам перегородкой. В перегородке имеется небольшое отверстие, через которое молекулы могут случайным образом переходить из левой половины в правую и обратно (рис. 1).

Макросостояние будем задавать числом молекул N_1 в левой половине сосуда (тогда будет известно и число молекул в правой половине $N_2 = N - N_1$).

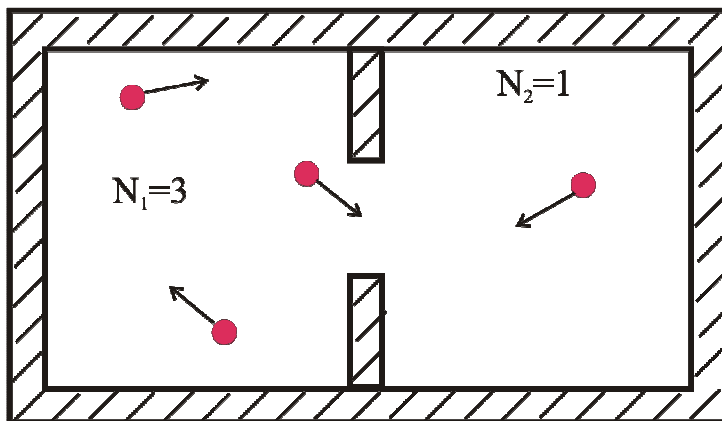


Рис.1

Так как давление идеального газа

$$p = nkT,$$

то при заданном объеме сосуда V и температуре газа T такой способ задания макросостояния определяет величину давления p в левой и правой половине сосуда, таким образом, макросостояние

будет иметь определенные значения трех параметров состояния: p, V, T .

Для задания микросостояний будем считать, что частицы чем-то отличаются друг от друга и мы их сможем пронумеровать.

Микросостояние в нашей модели будем считать заданным, если известны номера молекул, находящихся слева от перегородки (разумеется, при этом известны и номера молекул, находящихся справа). Ясно, что такое задание микросостояния не является полным, но для иллюстрации нужных нам понятий это достаточно хорошая модель.

Рассмотрим простейший случай, когда число молекул $N = 4$. Все возможные комбинации для этого случая представлены на рис. 2.

В прямоугольниках, изображающих сосуд с перегородкой, цифрами обозначены номера молекул, находящихся по обе стороны перегородки. Каждый такой прямоугольник с молекулами обозначает определенное микросостояние.



Различные макросостояния, они задаются числами N_1 и N_2 ,

N_1 – число частиц слева от перегородки;

N_2 – число частиц справа от перегородки.

$\Omega_{\text{общ}}$ – общее число микросостояний. $\Omega_{\text{общ}} = 2^N$, N - число частиц.

У нас $N = 4$, $\Omega_{\text{общ}} = 2^N = 16$.

Рис. 2

Прямоугольники микросостояний сгруппированы в столбики, соответствующие разным макросостояниям. Макросостояния (их у нас пять) обозначены прямоугольниками с цифрами, обозначающими число молекул слева и справа от перегородки. Всего микросостояний $16 = 2^4$, так как каждая молекула, независимо от других, может находиться в двух положениях: слева и справа. Молекул 4, значит общее число микросостояний $\Omega_{\text{общ}} = 2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 2 = 2^4 = 16$. Высота столбиков микросостояний дает число различных микросо-

стояний Ω_i , соответствующих заданному макросостоянию с номером i .

Предположим, что все 16 микросостояний рассматриваемой системы **равновероятны**, т. е. встречаются с одинаковой частотой (это предположение носит название *эргодической гипотезы*). Тогда вероятность реализации макросостояния с номером i будет пропорциональна статвесу Ω_i этого состояния:

$$w_i = \frac{\Omega_i}{\Omega_{\text{общ}}}. \quad (2)$$

Из рассмотренного примера видно, что с наименьшей вероятностью (1/16) реализуются состояния с $N_1 = 4, N_2 = 0$ и с $N_1 = 0, N_2 = 4$, т. е. макросостояния с крайне неравномерным распределением молекул между половинками сосуда. Наибольшая вероятность у макросостояния с номером $i = 3$, где слева и справа от перегородки находится одинаковое число молекул.

Можно показать, что число микросостояний $\Omega_i(N_1, N - N_1)$ нашей модельной системы для произвольного числа молекул N определяется следующим способом:

$$\Omega_i(N_1, N - N_1) = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!}, \quad (3)$$

где $N!$ – произведение всех целых чисел от единицы до N , т. е. $N! \equiv 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (N - 1) \cdot N$ (читается как «эн факториал»). При увеличении числа частиц растет как общее число микросостояний $\Omega_{\text{общ}} = 2^N$, так и увеличивается разница в статистических весах Ω_i различных макросостояний. Для $N_1 = N = 6,02 \cdot 10^{23}$ 1/моль вероятность того, что все молекулы соберутся в одной половине сосуда:

$$w_1 = \frac{\Omega_1}{\Omega_{\text{общ}}} \approx \frac{1}{2^{10^{23}}} \approx \frac{1}{10^{3 \cdot 10^{22}}}.$$

Это число настолько мало, что можно считать, что такое событие никогда не произойдет.

2. Равновесные и неравновесные состояния. Необратимые процессы

Макроскопическая система, состоящая из большого числа частиц ($N \sim N_A$), согласно эргодической гипотезе, проводит одинаковое время во всех своих микросостояниях. В результате с большей вероятностью реализуются макросостояния с наибольшим статистическим весом, в этих макросостояниях система проводит большую часть своего времени. Иногда система

случайным образом оказывается в макросостояниях с меньшим статвесом, но так как статвес их мал, проводит в них незначительную часть своего времени. При этом физические величины, характеризующие систему, испытывают кратковременные отклонения от своих средних значений. Такие отклонения называются *флуктуациями*.

Равновесным называется такое макроскопическое состояние системы, которое не имеет тенденции к изменению с течением времени. Ясно, что равновесное макросостояние – это такое состояние, которое реализуется наибольшим числом микросостояний, т. е. статвес равновесного состояния максимален.

Неравновесные состояния – это состояния со статвесом меньшим, чем у равновесного. В неравновесном состоянии система находится тем меньше, чем меньше его статвес.

Необратимым называется процесс, обратный которому маловероятен.

Если собрать все молекулы в одной половине сосуда и убрать перегородку, то газ распространится на весь сосуд. Вероятность того, что он вновь соберется в одной половине сосуда, как мы подсчитали в предыдущем разделе, исчезающе мала, можно считать, что такой процесс никогда не произойдет.

3. Энтропия. Формулировка второго начала термодинамики. Третье начало термодинамики

Энтропия S определяется как натуральный логарифм статистического веса макросостояния, умноженный на постоянную Больцмана (1):

$$S \equiv k \ln \Omega .$$

Это выражение для энтропии получено Л. Больцманом, и формула носит название формулы Больцмана.

Статистический вес Ω – это число доступных квантовых состояний для системы, находящейся в данном макросостоянии.

Число состояний Ω и логарифм от него – величины безразмерные, следовательно, размерность энтропии определяется размерностью постоянной Больцмана k – Дж/К. **В нашей лабораторной работе $k = 1$.**

Логарифм, как известно, функция монотонная, следовательно, свойства энтропии определяются свойствами макросостояния:

- 1) энтропия изолированной системы возрастает при протекании необратимого процесса (так как при этом возрастает статвес макросостояния);
- 2) энтропия системы, находящейся в равновесном состоянии, максимальна (это свойство энтропии также связано со статвесом, который максимален в равновесном состоянии).

Второе начало термодинамики утверждает, что энтропия изолированной

системы не может убывать.

Второе начало термодинамики называется *законом возрастания энтропии*.

Энтропия и количество тепла, получаемое системой, связаны между собой.

Можно показать, что если система получает в обратимом процессе количество тепла δQ при температуре T , то ее энтропия возрастает на величину

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \text{ – для обратимого процесса.} \quad (4)$$

Для необратимого процесса энтропия возрастает и за счет необратимости, и за счёт возможного получения количества тепла δQ при температуре T .

Тогда

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \text{ – для необратимого процесса.} \quad (5)$$

Связаны между собой также энтропия и беспорядок.

Упорядоченным называют состояние, осуществляемое малым числом способов, т. е. у упорядоченного состояния статвес (2) мал, значит, мала и энтропия (1).

Беспорядочное, или случайное, состояние – это состояние, которое может реализовываться большим числом способов. Значит, энтропия беспорядочного состояния велика.

Таким образом, энтропия может служить мерой беспорядка в системе.

С ростом температуры растет энтропия системы, уменьшается ее упорядоченность.

Энтропия *отдельных частей* изолированной системы *может уменьшаться*. Но происходит это только в том случае, если в результате *взаимодействия* этих выделенных *неизолированных (открытых)* частей системы с остальными частями энтропия последних *увеличивается* так, что в результате энтропия всей изолированной системы возрастает. Можно сказать, что *упорядоченность* этих отдельных частей системы может возрасти, но *только за счёт увеличения беспорядка у соседей*.

В последнее время в науке развивается направление, связанное с изучением пространственно-временного упорядочивания в различных системах. Это направление называется **синергетикой**. Термин «синергетика» ввёл немецкий физик Герман Хакен. Греческое слово *sinergetike* означает «сотрудничество, совместное действие». Синергетика является теорией *самоорганизации*. Под самоорганизацией понимают процессы спонтанного перехода от-

крытых неравновесных систем от неупорядоченного состояния к упорядоченному за счёт совместного действия большого числа элементарных подсистем, составляющих макроскопическую систему.

СВЕДЕНИЯ О ВОЗМОЖНОСТЯХ КОМПЬЮТЕРНОЙ ПРОГРАММЫ *entropy.exe*

В программе, как уже упоминалось, использована простейшая модель: сосуд, разделенный на две половины перегородкой с отверстием, в котором находятся молекулы идеального газа. Молекулы, сталкиваясь со стенками сосуда, отражаются от них по законам упругого удара, столкновения молекул между собой не учитываются.

Программа выводит на экран графическое изображение установки (сосуд с движущимися молекулами, скорость движения молекул можно изменять в окошке «скорость»).

Выводится график микросостояний и график зависимости значения энтропии от времени. Оба графика активны, они отображают текущее состояние системы.

Число микросостояний, которым может реализовываться текущее макросостояние, статвес, рассчитывается по формуле (3):

$$\Omega_i(N_{1_i}, N - N_{1_i}) = \frac{N!}{N_{1_i}!(N - N_{1_i})!},$$

энтропия – по формуле (1), величина постоянной Больцмана принята равной единице:

$$S = \ln \Omega.$$

На графике микросостояний при малом числе частиц ($N < 9$) текущее микросостояние обозначается красным прямоугольником, при $N > 8$ на этом графике красной полосой обозначается текущее макросостояние.

На графике зависимости значения энтропии от времени можно *левой* кнопкой мыши передвигать *левую* временную границу, *правой* – *правую*. Есть возможность устанавливать эти границы в соответствующих окошках. Время измеряется в условных дискретных единицах.

При нажатии кнопки «вычислить» вычисляются:

- среднее значение энтропии в заданном временном интервале

$$\langle S \rangle = \frac{\sum_{i=t_1}^{t_2} S_i}{t_2 - t_1}; \quad (6)$$

- среднеквадратичная флуктуация

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=t_1}^{t_2} (S_i - \langle S \rangle)^2}{t_2 - t_1}}; \quad (7)$$

- относительная флуктуация

$$\delta = \frac{\sigma}{\langle S \rangle}. \quad (8)$$

В программе существует два режима: свободный (студент сам может задавать параметры: количество молекул и их скорость) и фиксированный (количество молекул задается путем генерирования по номеру зачетки). Фиксированный режим позволяет контролировать результаты работ студентов.

В фиксированном режиме количество молекул задается в трех диапазонах: малое число молекул ($N = 1-8$), среднее и большое ($N_{\max} = 3\ 000$).

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Задание 1

Цель задания 1: изучить понятия обратимости и необратимости процессов, направления времени; познакомиться с понятиями макро- и микросостояний, статвеса и энтропии макросостояния.

1. Установите свободный режим. Нажмите кнопку «все слева».

2. Введите количество частиц $N = 1$. В окошке «скорость» установите минимальную скорость движения частиц.

Кнопкой «начать» запустите программу на выполнение.

Обратите внимание, что процесс движения молекулы полностью детерминирован, предопределён законами механики и обратим. Есть только одно микросостояние ($\Omega = 1$) для каждого из двух возможных макросостояний.

Энтропия каждого макросостояния равна нулю, $S = \ln 1 = 0$.

3. Последовательно увеличивайте число молекул до $N = 8$. Обратите внимание на то, что с увеличением числа частиц система меньше времени проводит в полностью упорядоченном состоянии ($\Omega = 1$, $S = \ln 1 = 0$).

Понаблюдайте за изменением микросостояний системы и энтропии текущего макросостояния

4. Сделайте выводы и запишите их в отчёт.

Задание 2

Цель задания 2: изучить зависимость процесса установления равновесного состояния от числа частиц. Для разных стадий этого процесса определить: среднее значение энтропии, абсолютные и относительные флуктуации изучаемой системы

1. Установите фиксированный режим. Скорость движения молекул автоматически установится максимальной. Нажмите кнопку «все слева».

2. Запишите в таблицу: номер вашей зачётной книжки и соответствующие ему значения чисел частиц N в системе для каждого из трёх опытов, начальное положение частиц.

Таблица измерений

номер зачётной книжки , исходное положение частиц

№ опыта	число частиц N	максимальная энтропия S_{\max}	временной интервал $t_1 - t_2$	средняя энтропия $\langle S \rangle$	среднеквадрат. флуктуация σ	относительная флуктуация δ
1						
2						
3						

3. Кнопкой «начать» запустите программу на выполнение с первым, минимальным, значением N .

4. Наблюдайте за процессом перехода системы в равновесное состояние и затем наблюдайте флуктуации.

5. После некоторого пребывания системы в равновесном состоянии остановите программу кнопкой «стоп».

6. Разбейте весь промежуток наблюдения (начиная с $t = 0$) на три интервала, которые отличаются особенностями графика зависимости энтропии от времени.

7. Установите правой кнопкой мыши правую границу первого интервала (для первого интервала левая граница при $t_1 = 0$). Запишите в первую строку таблицы, в колонку «временной интервал», значения t_1 и t_2 .

8. На панели «график энтропии» нажмите кнопку «вычислить», запишите в таблицу значения S_{\max} , $\langle S \rangle$, σ , δ .

9. Повторите пункты 7 и 8 для второго и третьего интервалов, после это-

го нажмите кнопку «завершить».

10. Выполните пункты 3–9 для среднего и максимального значения N .

11. Сопоставьте полученные результаты, сформулируйте и запишите в отчёт свои выводы.

Контрольные вопросы

1. Как описать микросостояние и макросостояние системы?
2. Что характеризует энтропия?
3. Что называется равновесным состоянием?
4. Какой физический процесс рассмотрен в работе?
5. Как ведет себя энтропия при установлении равновесия?
6. Как в работе определить время установки равновесия (время релаксации)?
7. Что называется флуктуациями?
8. Как определить меру флуктуации?
9. Как зависит значение флуктуации от числа части в системе?
10. В чем заключается принцип детерминизма? Когда он справедлив?
11. В чем причина необратимости процессов?

Библиографический список

1. Савельев И.В. Курс общей физики. Т. 1. Механика. Молекулярная физика: Учебное пособие. – М.: Наука, 1982. – С. 325–339.
2. Трофимова Т.И. Курс физики. – М.: Высш. шк., 1994. – С. 97–99.
3. Тюшев А.Н. Физика в конспективном изложении. Ч. 2. Колебания и волны. Оптика. – Новосибирск: СГГА, 1999, 2002. – С. 48–54.
4. Тюшев А.Н., Лузин А.Н. Курс лекций по физике. Ч. 4. Молекулярная физика и термодинамика: учеб. пособие. – Новосибирск: СГГА, 2003. – С. 46–54.