ЛЕКЦИЯ 9

Статистическое определение энтропии. Флуктуации термодинамических величин

$$\frac{dS}{dt} = 0 \quad \text{при} \quad S = S_{max},$$

$$\frac{dS}{dt} \geq 0 \quad G = G_1 \cdot G_2, \quad S = K \ln G = S_1 + S_2,$$

$$v = \text{const}, \quad S = S(E).$$

9.1. Статистическое определение температуры

$$\boxed{\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE}}$$

— совпадает с термодинамическим определением температуры.

$$TdS = dU + PdV, \quad (dV = 0), \quad U \text{ — внутренняя энергия.} \quad \frac{1}{T} = \frac{dS}{dU}.$$

9.2. Парадокс Гиббса

$$S(T,V) = \nu\left(C_V \ln T + R \ln \frac{V}{\nu} + S_0\right) \text{ — энтропия идеального газа.}$$

Произведем смешение двух разных идеальных газов.

Теорема 9.1 (Гиббса)**.** *Энтропия смеси двух идеальных газов равна сумме энтропий этих газов, когда каждая из составляющих заполняет объем смеси (парциальная энтропия).*

Смешаем два идеальных газа:

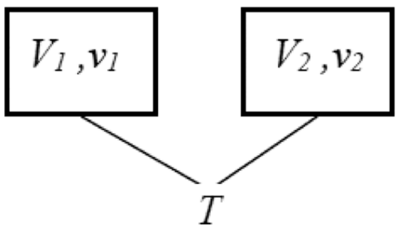

Рис. 9.1.

Энтропия двух отдельных газов:

$$S_I = \nu_1\left(C_{V_1} \ln T + R \ln \frac{V_1}{\nu_1} + S_{01}\right) + \nu_2\left(C_{V_2} \ln T + R \ln \frac{V_2}{\nu_2} + S_{02}\right).$$

Состояние после того, как смешали:

$$S_{II} = \nu_1 \left(C_{V_1} \ln T + R \ln \frac{V_1 + V_2}{\nu_1} + S_{01} \right) + \nu_2 \left(C_{V_2} \ln T + R \ln \frac{V_1 + V_2}{\nu_2} + S_{02} \right).$$

Возьмем газы с одинаковой теплоемкостью $C_{V_1} = C_{V_2}$,

$$S_{II} - S_I = \nu_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + \nu_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} = \Delta S,$$

$\nu_1 = \nu_2 = \nu$ — будем брать равное количество газа, $V_1 = V_2 = V$ — при одинаковом объеме. Следовательно,

$$\Delta S = 2\nu R \ln 2. \quad \text{(Но газы разные!)}$$

Парадокс: Если взять два абсолютно одинаковых газа, ответ будет точно таким же, хотя, согласно здравому смыслу, $\Delta S = 0$, так как молекулы абсолютно тождественны.

9.3. Флуктуации термодинамических величин

Флуктуации — это случайные отклонения физических величин относительно их средних значений.

$$\Delta f = f - \overline{f}, \quad \overline{\Delta f} = 0, \quad \overline{\Delta f^2} \neq 0.$$

$$\sqrt{\overline{\Delta f^2}} = \sqrt{\overline{(f - \overline{f})^2}} \text{ — абсолютная флуктуация,}$$

$$\eta = \frac{\sqrt{\overline{\Delta f^2}}}{\overline{f}} \text{ — относительная флуктуация.}$$

Дисперсия случайной величины: $\sigma = \overline{(f - \overline{f})^2}$.

Если мы знаем функцию распределения, то можем найти и дисперсию.

$$\sigma_E = \overline{(E - \bar{E})^2} = -\bar{E}^2 + \overline{E^2} = KT^2 \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \frac{3}{2} K^2 T^2 \qquad \left(\bar{E} = \frac{3}{2} KT \right),$$

$$\eta_E = \frac{\sqrt{3/2\, K^2 T^2}}{3/2\, KT} = \sqrt{\frac{3}{2}}.$$

Пусть $x = \Delta f$, тогда:

$$d\omega(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp \left(-\frac{(x - \bar{x})^2}{2\sigma^2} \right) dx \tag{9.1}$$

— распределение Гаусса.

Вероятность термодинамического состояния системы:

$$\omega \sim \exp(S/K) \qquad (S = K \ln \omega).$$

Для простоты возьмем $\bar{x} = 0$ (все меняется относительно нуля).

$$S = S_{max}; \quad \left. \frac{dS}{df} \right|_{f = \bar{f}} = 0 \quad S(f) = S_{max} - \frac{\lambda}{2} x^2 + \ldots,$$

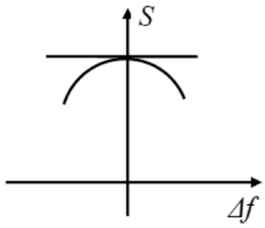

Рис. 9.2.

ограничимся разложением до второй степени малости.

$$\left.\frac{\partial^2 S}{\partial f^2}\right|_{f=\bar{f}} = -\lambda < 0 \quad \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \quad \omega(x)dx = A \cdot \exp\left(-\frac{\lambda}{2}x^2\right) dx.$$

Воспользуемся свойствами функции распределения.

1. Нормировка:

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} A\, e^{-\frac{\lambda}{2}x^2}\, dx = 1 = A\sqrt{\frac{\pi}{\gamma}} = A\sqrt{\frac{\pi}{\lambda/2}} \quad \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \quad A = \sqrt{\frac{\lambda}{2\pi}}.$$

$$\omega(x)dx = \sqrt{\frac{\lambda}{2\pi}} \exp\left(-\frac{\lambda}{2}x^2\right) dx.$$

2. Усреднение:

$$\overline{x^2} = \sqrt{\frac{\lambda}{2\pi}} \int\limits_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\frac{\lambda}{2}x^2}\, dx = \sqrt{\frac{\lambda}{2\pi}} \cdot \frac{1}{2\frac{\lambda}{2}} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{\lambda/2}} = \frac{1}{\lambda} = \sigma^2$$

— дисперсия в квадрате.

$$\omega(x)dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) dx.$$

Распределение Гаусса связано с поведением энтропии в состоянии термодинамического равновесия.

9.4. Флуктуация температуры

V — объем одного моля идеального газа. $v \ll V$, $v = \text{const}$ — выделим маленький объемчик.

$$\nu = \frac{v}{V}, \quad \Delta U = 0$$

— внутренняя энергия этих двух объемов никак не изменяется.

$$\Delta U = 0 = \nu C_V \Delta T_1 + (1-\nu) C_V \Delta T_2,$$

Рис. 9.3.

$$\Delta T_2 = -\frac{\nu}{1-\nu}\cdot\Delta T_1,$$

$$\Delta S = \nu C_V \ln\frac{T_1}{T_0} + (1-\nu)C_V\ln\frac{T_2}{T_0} =$$

$$= \nu C_V \ln\left(1+\frac{\Delta T_1}{T_0}\right) + (1-\nu)C_V\ln\left(1+\frac{\Delta T_2}{T_0}\right) \approx$$

где $\Delta T_1 = T_1 - T_0, \Delta T_2 = T_2 - T_0$,

$$\approx \nu C_V\left(\frac{\Delta T_1}{T_0} - \frac{1}{2}\left(\frac{\Delta T_1}{T_0}\right)^2\right) + (1-\nu)C_V\left(\frac{\Delta T_2}{T_0} - \frac{1}{2}\left(\frac{\Delta T_2}{T_0}\right)^2\right) \approx$$

$$\approx -\frac{\nu C_V}{2}\left(\frac{\Delta T_1}{T_0}\right)^2 = -\frac{\nu C_V}{2}\left(\frac{\Delta T}{T_0}\right)^2$$

— изменение энтропии.

Вероятность этого отклонения: (9.1), где $x = T, \bar{x} = T_0$.

$$\omega(\Delta T) \sim \exp\left(\frac{\Delta S}{K}\right) = \exp\left(-\frac{\nu C_V}{2K}\frac{(\Delta T)^2}{T_0^2}\right) \text{ — с другой стороны.}$$

Следовательно,

$$\boxed{\sigma_T^2 = \frac{KT_0^2}{\nu C_V}}$$

— среднеквадратичное отклонение температуры (дисперсия температуры).

Для энергии:

$$\overline{\Delta E^2} = KT^2\frac{d\bar{E}}{dT}; \quad \delta Q = C_V\Delta T; \quad \Delta T = \frac{\delta Q}{C_V}; \quad \overline{\delta Q^2} = \overline{\Delta E^2}.$$

$$\overline{\Delta T^2} = \left(\frac{\delta Q}{C_V}\right)^2 = \frac{\overline{\Delta E^2}}{C_V^2}; \quad \overline{\Delta E^2} = KT^2 C_V = \overline{\Delta T^2}\cdot\overline{C_V^2};$$

$$\overline{\Delta T^2} = \frac{KT^2}{C_V} \text{ — для всего объема.}$$

$$\frac{KT^2}{\nu C_V} \text{ — молярная флуктуация.}$$

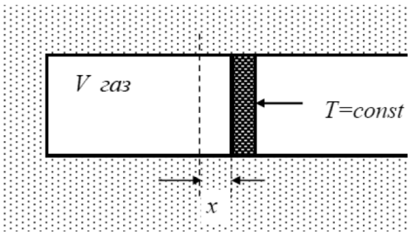

Рис. 9.4.

9.5. Флуктуация объема ($T = \text{const}$)

x — малое смещение поршня.

$$F = S\Delta P, \quad \Delta P = \frac{\partial P}{\partial x}\cdot x = \frac{\partial P}{\partial V}\cdot x \cdot S \quad \Rightarrow$$

$$F = S^2\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)\cdot x = -æx$$

— сила носит возвращающий характер.

$$æ = -S^2\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right) > 0, \qquad \frac{æ\overline{x^2}}{2} = \frac{KT}{2}$$

— изменение потенциальной энергии «пружины».

$$\overline{x^2} = \frac{KT}{æ} = -\frac{KT}{S^2}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T,$$

тогда

$$\boxed{\overline{\Delta V_T^2} = \overline{S^2x^2} = -KT\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} \qquad \left(\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T < 0\right).$$

Подставим сюда **уравнение состояния идеального газа**: $PV = NKT$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{KTN}{V^2}, \quad \Rightarrow \quad \overline{\Delta V^2} = -\frac{KT}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} = -\frac{KTV^2}{-KTN} = \frac{V^2}{N}.$$

$\frac{\text{const}\sqrt{\overline{\Delta V^2}}}{\text{const}\overline{V}} = \frac{\text{const}1}{\text{const}\sqrt{N}}$ — относительная флуктуация объема для идеального газа.

9.6. Флуктуация числа частиц в объеме

$v \ll V$

Вероятность частице попасть в объем v: $p = v/N$. Среднее число частиц $\overline{n} = N\cdot p$. Вероятность того, что в этом объеме будет n частиц:

$$W(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!}p^n(1-p)^{N-n},$$

$$v \ll V,\ n \ll N,\ p \ll 1,\ q = 1-p \to 1.$$

Пусть:

$$\varphi(n) = \ln\left[W(n)\right] = \ln N! - \ln n! - \ln(N-n)! + n\ln p + (N-n)\ln(1-p),$$

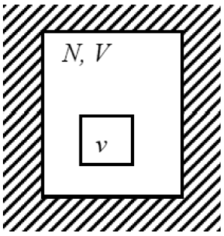

Рис. 9.5.

далее используем **формулу Стирлинга**: $\ln N! \approx \ln\sqrt{2\pi N} + N\ln N$, а также то, что

$$\frac{d\varphi}{dn} = 0 \quad \Rightarrow \quad \ln\frac{N-n}{N}\cdot\frac{p}{q} = 0, \quad \Rightarrow \quad n_{max} = \frac{N}{1+\frac{q}{p}} = Np$$

— максимальное число частиц, которое соответствует состоянию равновесия.

Разложим функцию $\varphi(n)$ вблизи максимума:

$$\varphi(n) \approx \varphi(n_{max}) + \frac{1}{2}\,\varphi''|_{n=n_{max}}\,(n-n_{max})^2 =$$

$$= -\ln\sqrt{2\pi Npq} - \frac{1}{2Npq}(n-n_{max})^2,$$

если $x = n - n_{max} = n - \overline{n}$, то вероятность:

$$W(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}}\exp\left(-\frac{(n-\overline{\overline{n}})^2}{2\overline{n}}\right) \quad \Rightarrow$$

(поскольку среднеквадратичная флуктуация: $\sigma = \sqrt{Npq} \approx \sqrt{np} = \sqrt{\overline{n}}$)

$$\Rightarrow \frac{\sigma}{\overline{n}} = \frac{\sqrt{\overline{n}}}{\overline{n}} = \frac{1}{\sqrt{\overline{n}}}.$$

Получился такой же результат, как и в предыдущем случае при рассмотрении относительной флуктуации объема.

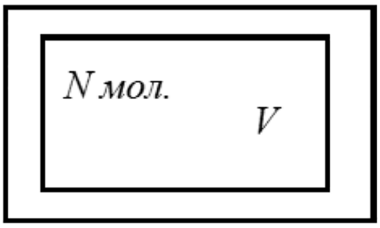

Рис. 9.6.