

СТАТИСТИЧЕСКИЙ СМЫСЛ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО СЖАТИЯ

Показано, что статистическая трактовка процесса изотермического сжатия газа позволяет вывести важнейшую формулу статистической физики и теории информации – формулу Больцмана-Планка, связывающую термодинамическую вероятность и энтропию. Статья адресована преподавателям, студентам, изучающим общий курс физики, и всем тем, кто интересуется нестандартной трактовкой общеизвестных явлений.

Изотермическое сжатие описывается законом Бойля-Мариотта: для данной массы газа при постоянной температуре произведение давления на объем газа есть величина постоянная. Рассмотрим статистический механизм этого процесса и связь его с функцией состояния энтропией.

В работе [1] рассмотрен нестандартный способ построения термодинамики и введения понятия «энтропия», основанный на равноправии всех видов взаимодействия системы и среды. При таком подходе количество теплоты ΔQ может рассматриваться как термическая «работа», температура T как термическая «сила», а энтропия S как термическая «координата» I , таким образом, выражение $\Delta Q = T\Delta S$ аналогично выражению для механической работы $A = p\Delta V$. Свойства введенной таким путем функции состояния S обсуждаются в связи с вторым началом термодинамики.

Определение энтропии в общем курсе физики и в популярной литературе основано на приписываемой этой функции состояния свойства аддитивности [2]. Термодинамическая вероятность W (= статистический вес) не аддитивна и выражается огромным числом. Поэтому в качестве характеристики вероятности состояния берется логарифм W , и энтропия определяется как

$$S = k \ln W. \quad (1)$$

Формула (1) называется формулой Больцмана-Планка. В таком виде это знаменитое соотношение выгравировано на надгробии Больцмана на центральном кладбище Вены.

Однако, происхождение множителя k и почему он равен именно постоянной Больцмана ($k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К) остается невыясненным. Утверждение о том, что это можно доказать методами статистической физики (см., например, известный учебник И.В.Савельева), не убедительно и не проясняет ситуацию. Связь формулы (1) с термодинамическим определением энтропии и выражением

$$\Delta S = \Delta Q/T \quad (2)$$

декларируется, но не доказывается.

Покажем, что формулу (1) легко получить для частного случая – распределения молекул в некотором объеме. При этом коэффициент пропорциональности получается равным постоянной Больцмана k . Рассматривая изотермическое сжатие газа, описываемое законом Бойля-Мариотта, можно связать выражения (1) и (2).

Покажем вначале, что термодинамическая вероятность обнаружить частицу в объеме V пропорциональна этому объему. В самом деле, разобьем объем V на n одинаковых ячеек. Нахождение частицы в ячейке можно считать **микросостоянием**, с помощью которого реализуется **макросостояние** «частица в одной из ячеек». Таких микросостояний n , значит, термодинамическая вероятность W такого макросостояния равна n . Но n пропорционально V , поэтому $W \sim V$.

Число n может быть любым, поэтому W будет различным для разных n . Однако, это не имеет значения, если нас интересует отношение W_1/W_2 , равное отношению объемов V_1/V_2 .

Для двух молекул вероятность реализации макросостояния «две частицы в одной из ячеек» равна n^2 (теорема умножения вероятностей). Для одного киломоля $W = n_A^N \sim$

V_{A}^N , где $N_{\text{A}} = 6,023 \cdot 10^{26}$ кмоль⁻¹ – постоянная Авогадро. Учитывая сказанное, перепишем (1) в виде:

$$\Delta S = k \ln (W_2/W_1). \quad (3)$$

Или

$$S_2 - S_1 = k \ln W_2 - k \ln W_1.$$

Таким образом, каждому состоянию приписывается функция состояния энтропия S , связанная с термодинамической вероятностью соотношением (1).

Обсудим теперь связь формул (1) и (2). Рассмотрим изотермическое сжатие одного киломоля идеального газа ($V_2 < V_1$). В этом случае, на основании первого начала термодинамики для изотермического процесса, система (газ) отдает некоторое количество теплоты ΔQ , равное работе сжатия. Работа системы при этом отрицательна и равна

$$A = \Delta Q = RT \ln (V_2/V_1) = - RT \ln (V_1/V_2). \quad (4)$$

С учетом того, что универсальная газовая постоянная $R = kN_{\text{A}}$, имеем

$$\Delta Q = kT \ln (V_2/V_1)^{N_{\text{A}}}. \quad (5)$$

Аргумент выражения (4) допускает следующую трактовку. Отношение (V_2/V_1) можно считать вероятностью того, что одна хаотически движущаяся в объеме V_1 молекула окажется в объеме V_2 . Вероятность того, что все молекулы в силу их хаотического теплового движения самопроизвольно соберутся в объеме V_2 , равна $(V_2/V_1)^{N_{\text{A}}}$ (теорема умножения вероятностей). Так как (V_2/V_1) – правильная дробь, а $N_{\text{A}} = 6,023 \cdot 10^{26}$ кмоль⁻¹ – огромное число, вероятность собирания всех молекул в объеме V_2 оказывается исчезающе малой, но все-таки отличной от нуля.

Термодинамическая вероятность определяется как *число микросостояний, соответствующих данному макросостоянию*. В нашем случае термодинамическая вероятность того, что все молекулы за счет их хаотического теплового движения окажутся в объеме V_2 , равна $(V_1/V_2)^{N_{\text{A}}}$. Поэтому (5) можно переписать в виде

$$\Delta Q = - kT \ln (V_1/V_2)^{N_{\text{A}}} = - kT \ln (W_1/W_2). \quad (6)$$

Энтропия вводится в термодинамику как функция состояния, изменение которой в обратимом равновесном процессе равно $\Delta S = \Delta Q/T$ (2). Подставляя сюда (6), получим формулу Больцмана-Планка (3). Следовательно, в нашем частном случае доказана справедливость формулы (1).

В теории информации энтропия – это мера неопределенности какого-либо опыта (испытания), который может иметь разные исходы. В рассмотренном частном случае это опыт по обнаружению молекулы в одной из ячеек. Связь между статистической и информационной трактовками формулы Больцмана-Планка в нашем частном случае наглядна и очевидна.

Профессор Оксфорда Питер Эткинс говорил: «...ни один из разделов физики не способствовал в такой мере возвышению человеческого духа, как термодинамика, особенно ее второе начало. Вместе с тем немногие области знания столь мало понятны неспециалистам и трудны для изучения. Упоминание о втором начале термодинамики немедленно связывается в памяти с громоздкими и шумными паровыми машинами, сложными математическими расчетами и совершенно недоступным восприятию понятием энтропии. По-видимому, немногие люди выдержали бы предложенный Ч.П.Сноу тест на общую культуру, согласно которому незнание второго начала термодинамики приравнивается к незнанию произведений Шекспира». Настоящая заметка должна показать, что постижение великих законов природы возможно не только путем изучения сложного ма-

тематического аппарата, но и путем осмысления явлений и процессов, изучаемых в средней школе, например, закона Бойля-Мариотта.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Верхоzin А.Н.** Термодинамика в элементарном курсе физики// В сб. “В помощь учителю физики”, вып.5.- Псков: изд-во ПОИПКРО, 1996. - С. 52-58.
2. **Осипов А.И., Уваров А.В.** Энтропия и ее роль в науке //Соросовский образовательный журнал. -2004. -№ 1 –С. 70-79.

А.Н.ВЕРХОЗИН

ТЕМПЕРАТУРА ДВУХУРОВНЕВОЙ СИСТЕМЫ И ПРИНЦИП БОЛЬЦМАНА

Показано, что в случае двухуровневой термодинамической системы из общего термодинамического определения температуры как частной производной от внутренней энергии по энтропии вытекает статистическое определение, основанное на принципе Больцмана.

Двухуровневой называется система, частицы которой могут находиться в состояниях с энергией E_1 и E_2 , причем $E_1 < E_2$. Это могут быть, например, атомы или ядра со спином $1/2$. В магнитном поле они ведут себя подобно магнитным стрелкам, т. е. могут ориентироваться “по полю” или “против поля”. В первом случае энергия частицы равна E_1 , а во втором E_2 . При любой положительной температуре на верхнем уровне будет меньше частиц, и лишь при $T = \infty$ “населенность” уровней становится одинаковой. Искусственно можно создать состояние, при котором населенность верхнего уровня окажется выше, чем нижнего (опыт американских физиков Э.Парселла и Р.Паунда, 1951). Таким состояниям формально приписывается отрицательная температура (см. журнал «Природа», № 4, 1994, с. 23-70).

Внутренняя энергия любой термодинамической системы есть одна из характеристических функций, полный дифференциал которой выражается через частные производные по *координатам состояния* [1]. Для термомеханической системы такими координатами будут *объем* V и *энтропия* S . Значит, полный дифференциал функции $U(V, S)$ равен

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS. \quad (1)$$

Обозначим $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p$ и

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T. \quad (2)$$

Частные производные от внутренней энергии U по объему V и энтропии S позволяют определить давление p и температуру T . Выражение (1) перепишем в виде

$$dU = -pdV + TdS. \quad (3)$$

Первое слагаемое в уравнении (3) это механическая работа δA , второе – количество теплоты δQ («термическая работа»). В нашем случае $V = const$, $\delta A = pdV = 0$ и $dU = TdS$.

Будем считать, что наша система содержит n частиц (атомов) и подчиняется статистике Больцмана, т. е. считается, что частицы *различимы*, если они находятся на разных энергетических уровнях [2]. В одном энергетическом состоянии может находиться любое количество частиц. Если же они находятся на одном уровне, то их перестановка не приводит к новому состоянию. В этом смысле можно также говорить, что они не различимы.

Тогда попадание частицы на тот или другой уровень есть *случайное событие*, а внутренняя энергия такой системы