

возникновения энтропии в системе имеет минимальное значение при данных внешних условиях, препятствующих достижению системой равновесного состояния. Это положение имеет большое значение не только для физики, но и для биологии и других наук, изучающих живые организмы.

На этом краткое знакомство с термодинамикой неравновесных процессов закончим.

Задачи к главе IX

9.1. Дать квантовомеханическое обоснование принципа детального равновесия.
Решение.

Для нахождения вероятности перехода из состояния a в состояние b нужно решить уравнение Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi$$

с начальным условием $\Psi = \varphi_a$. Квадрат модуля интеграла

$$|\int \varphi_b^* \Psi dx|^2 \quad (1)$$

определяет вероятность перехода за время t . (Ψ — волновая функция в момент времени t . φ_a и φ_b — волновые функции конкретных квантовых состояний.)

В уравнении (1) сделаем замену переменной t на $-t$.

$$-i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi$$

или

$$i\hbar \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} = \hat{H} \Psi^*. \quad (2)$$

(Предполагается, что оператор Гамильтона при указанных преобразованиях не изменяется.) Решим уравнение (2) при начальном условии $\Psi^* = \varphi_a^*$ и вычислим интеграл

$$\int \varphi_b \Psi^* dx.$$

Квадрат модуля этого интеграла дает вероятность перехода из a в b при обратном ходе времени или вероятность перехода из b в a при прямом ходе времени. Она равна (1).

9.2. Получить закон микроканонического распределения с помощью принципа детального равновесия.

Решение.

Рассмотрим статистический ансамбль, который представляет некоторую замкнутую систему во всех возможных квантовых состояниях. Обозначим через n_i число членов ансамбля в i -м квантовом состоянии. Совокупность чисел n_i задает функцию статистического распределения для состояний системы.

С течением времени распределение членов ансамбля по состояниям будет изменяться, так как системы будут переходить из одних квантовых состояний в другие. Если p_{ik} — вероятность перехода за единицу времени из i -го состояния в k -е, то число членов ансамбля, сделавших указанный переход за время dt , будет равно

$$n_i p_{ik} dt.$$

Если просуммировать это выражение по всем конечным состояниям, то мы получим убыль систем в i -м состоянии за время dt :

$$dn_i^- = \sum_k n_i p_{ik} dt. \quad (1)$$

Одновременно будут совершаться переходы из других состояний в i -е. Это вызовет увеличение числа членов ансамбля в i -м состоянии на величину

$$dn_i^+ = \sum_k p_{ki} n_k dt. \quad (2)$$

Вычитая (1) из (2), получим приращение числа систем в данном квантовом состоянии:

$$dn_i = \sum_k (n_k p_{ki} - n_i p_{ik}) dt. \quad (3)$$

Учтем теперь, что согласно принципу детального равновесия $p_{ik} = p_{ki}$. Система уравнений (3) примет вид

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_k p_{ik} (n_k - n_i). \quad (4)$$

Для равновесного состояния характерно не зависящее от времени распределение вероятностей для состояний. Если $\frac{dn_i}{dt} = 0$, то $n_i = n_k = \text{const}$. Это и есть микроканоническое распределение.

Заметим в заключение, что при выводе неявно использовалось допущение, эквивалентное эргодической гипотезе: за достаточно большой срок система пребывает во всех возможных для нее квантовых состояниях. Для этого необходимо, чтобы не было изолированных групп состояний.

9.3. Показать, что при наличии внешнего поля $U(\vec{r})$ стационарным решением кинетического уравнения Больцмана является функция распределения Максвелла — Больцмана.

Решение.

При наличии внешнего поля кинетическое уравнение (33.15) имеет вид

$$\frac{df}{dt} + \vec{v} \text{grad} f - \frac{1}{m} \text{grad} U \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = \left[\int p_{12}' (f_1' f_2' - f_1 f_2) d\vec{v}_2 d\vec{v}_1' d\vec{v}_2' \right] \vec{v}_1 = \vec{v}.$$

Функция распределения Максвелла — Больцмана

$$f = \text{const} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} e^{-\frac{\vec{U}(\vec{r})}{kT}}$$

обращает в нуль левую часть кинетического уравнения. При этом интеграл столкновений тоже равен нулю, так как имеет место соотношение

$$f_1' f_2' = f_1 f_2.$$

9.4. Найти выражение для коэффициента внутреннего трения в газах.

Решение.

Сила внутреннего трения определяется законом Ньютона

$$F = -\eta S \frac{dv}{dx},$$

где v — скорость течения слоя газа, перемещающегося перпендикулярно оси Ox , S — площадь соприкосновения слоев, η — искомый коэффициент.

Пусть (см. рис. 35) слева от точки x_0 расположен слой газа, обладающий макроскопической скоростью $v(x_0 - l)$, а справа — $v(x_0 + l)$. Благодаря наличию движения потока газа каждая молекула обладает избыточным импульсом mv (по отношению к хаотическому тепловому движению). При переходе молекулы из слоя в слой этот импульс передается от одной части газа другой.

Допустим, что плотность газа ρ и температура везде одинаковы. За время t вследствие диффузии

$$\frac{1}{\rho} \rho l S$$

молекул газа перейдут плоскость $x = x_0$ слева направо и столько же в обратном направлении. Здесь t — время свободного пробега, толщина слоев берется равной длине свободного пробега l .

При этом слева направо будет перенесен импульс

$$\frac{1}{6} \rho l S m v (x_0 - l),$$

в противоположном направлении —

$$\frac{1}{6} \rho l S m v (x_0 + l).$$

Слой газа, расположенный правее точки x_0 , в итоге получит импульс

$$\frac{1}{6} m \rho l S [v(x_0 - l) - v(x_0 + l)] \approx -\frac{1}{3} m \rho l^2 S \left(\frac{dv}{dx} \right)_{x_0},$$

что эквивалентно действию силы

$$F = -\frac{1}{3} m \rho l^2 S \frac{dv}{dx} \frac{1}{t}.$$

Отсюда

$$\eta = \frac{1}{3} m \rho \bar{v} l; \quad \left(\bar{v} = \frac{l}{t} \right).$$

9.5. Ознакомьтесь с доказательством соотношений взаимности Онсагера (35.7).

Рассмотрим вкратце те идеи, с помощью которых обосновывается принцип симметрии кинетических коэффициентов. Используем теорию флуктуаций. Пусть параметры a_1, a_2, \dots, a_n описывают состояние системы. Вероятность обнаружить ее в состоянии с определенным набором значений a_1, a_2, \dots, a_n по формуле (25.8) равна

$$dW = A e^{\frac{1}{k} S} da_1 da_2 \dots da_n.$$

Постоянная A определяется из условия нормировки

$$A = \left[\int e^{\frac{1}{k} S} da_1 da_2 \dots da_n \right]^{-1}.$$

Обозначим через X_i производную

$$X_i = \frac{\partial S}{\partial a_i} \quad (1)$$

и вычислим среднее от произведения $a_i X_j$:

$$\begin{aligned} \overline{a_i X_j} &= \int a_i \frac{dS}{da_j} A e^{\frac{1}{k} S} da_1 da_2 \dots da_n = \\ &= kA \int da_1 da_2 \dots da_{j-1} da_{j+1} \dots da_n \int a_i \frac{\partial}{\partial a_j} \left(e^{\frac{1}{k} S} \right) da_j. \end{aligned}$$

При $i \neq j$

$$\int a_i \frac{\partial}{\partial a_j} \left(e^{\frac{1}{k} S} \right) da_j = a_i \int \frac{\partial}{\partial a_j} \left(e^{\frac{1}{k} S} \right) da_j = a_i \left[e^{\frac{1}{k} S} \right]_{a_j=-\infty}^{a_j=\infty} = 0.$$

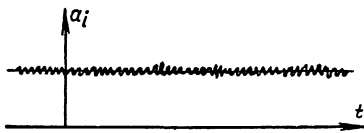


Рис. 46

При $i = j$ интегрируем по частям:

$$\int a_j \frac{\partial}{\partial a_j} \left(e^{\frac{1}{k} S} \right) da_j = \left[a_j e^{\frac{1}{k} S} \right]_{a_j=-\infty}^{a_j=\infty} - \int e^{\frac{1}{k} S} da_j.$$

Слагаемое в квадратных скобках обращается в нуль.

Итак, $a_i \overline{X_j} \neq i = 0$ и

$$\overline{a_j X_j} = -kA \int e^{\frac{1}{k} S} da_1 da_2 \dots da_n = -k.$$

Оба результата записываются одним выражением

$$\overline{a_i X_j} = -k \delta_{ij}, \quad (2)$$

где δ_{ij} — символ Кронекера.

Далее для обоснования соотношений Онсагера используется принцип микроскопической обратимости. В замкнутой системе (после установления равновесия) направление времени не ощущается. Флуктуации обратимы, и если изобразить изменения параметров графически, то увидим, что частота положительных отклонений такая же, как и отрицательных. В целом график функции $a_i(t)$ фактически не зависит от направления времени (рис. 46). Это приводит к важному соотношению

$$\overline{a_i(t) a_j(t + \tau)} = \overline{a_i(t) a_j(t - \tau)}, \quad (3)$$

так как при усреднении безразлично, когда брать a_j — в более поздний или в более ранний момент.

Выбор конкретного значения t тоже не существен. Сделаем замену t на $t + \tau$ в правой части, получаем:

$$\overline{a_i(t) a_j(t + \tau)} = \overline{a_i(t + \tau) a_j(t)}. \quad (4)$$

Это равенство говорит о том, что безразлично, какой параметр брать в более поздний момент. (Усреднение в (3) и в (4) производится по микроканоническому ансамблю. Однако в соответствии с эргодической гипотезой его можно понимать и как усреднение по времени, если следить за изменениями состояния одной системы.)

Поскольку при малых τ

$$a(t + \tau) = a(t) + \dot{a}(t) \tau,$$

соотношение (4) можно заменить приближенным равенством

$$\overline{a_i \dot{a}_j} = \overline{\dot{a}_i a_j}, \quad (5)$$

где все величины берутся в один и тот же момент времени.

До сих пор мы не вышли за рамки обычной теории флуктуаций. Далее Онсагер использует существенно новую гипотезу: предполагается, что «рассасывание» флуктуаций в среднем следует обычным законам термодинамики неравновесных процессов.

При отклонениях от равновесия возникают неоднородности. Неоднородности сглаживаются за счет действия потоков. Причины возникновения потоков называются силами. К этому вопросу можно подойти следующим образом. Изменение энтропии в системе определяется соотношением

$$\frac{dS}{dt} = \sum_{i=1}^n \frac{dS}{da_i} \dot{a}_i. \quad (6)$$

Рост энтропии можно рассматривать как «причину» возникновения необратимых процессов. Поэтому производные $\frac{\partial S}{\partial a_i}$ следует считать термодинамическими силами.

В согласии с (1) обозначим их через X_i . Величины \dot{a}_i характеризуют интенсивность неравновесных явлений. Назовем их термодинамическими потоками и обозначим через I_i . Формула (6) примет вид

$$\frac{dS}{dt} = \sum_{i=1}^n I_i X_i.$$

В положении равновесия энтропия максимальна. Поэтому

$$\left(\frac{\partial S}{\partial a_i} \right)_0 = (X_i)_0 = 0.$$

В равновесии отсутствуют потоки. Следовательно,

$$(\dot{a}_i)_0 = (I_i)_0 = 0.$$

Естественно предположить, что при малых отклонениях от равновесия потоки являются линейными однородными функциями от термодинамических сил

$$I_i = \sum_{k=1}^n \gamma_{ik} X_k \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (7)$$

где γ_{ik} — кинетические коэффициенты.

Если воспользоваться формулами (2) и (7), то получим:

$$\begin{aligned} \overline{\dot{a}_i a_j} &= a_i \overline{\sum_{m=1}^n \gamma_{jm} X_m} = \sum_{m=1}^n \gamma_{jm} \overline{a_i X_m} = -k \gamma_{ji}; \\ \overline{\dot{a}_j a_i} &= a_j \overline{\sum_{m=1}^n \gamma_{im} X_m} = \sum_{m=1}^n \gamma_{im} \overline{a_j X_m} = -k \gamma_{ij}. \end{aligned}$$

Отсюда вследствие равенства (5) имеем:

$$\gamma_{ij} = \gamma_{ji}. \quad (8)$$

Это и есть искомое соотношение.

Здесь следует сделать замечание. Коэффициенты γ_{ij} не совпадают с ранее введенными параметрами L_{ij} , так же как не совпадают потоки I_i и силы X_k с теми, которые определяются формулами § 35.3. Тем не менее равенство $L_{ij} = L_{ji}$ является правильным, так как можно доказать, что оно следует из (8). (Доказательство не содержит новых идей и довольно громоздко математически, поэтому мы его опускаем.)

9.6. Энтропия квантового статистического ансамбля определяется формулой

$$S = -k \overline{\ln W_i} = -k \sum_i W_i \ln W_i, \quad (1)$$

где W_i — вероятность обнаружения системы в i -м квантовом состоянии. Показать, что введенная таким образом величина обладает следующими свойствами: она аддитивна для независимых систем, имеет экстремум (максимум) в равновесном состоянии системы и с течением времени монотонно возрастает.

Решение.

Если система состоит из двух независимых частей, то вероятность W_{ij} осуществления такого микросостояния системы, когда подсистема 1 находится в i -м, а подсистема 2 — в j -м квантовом состоянии, равна

$$W_{ij} = W_i^{(1)} W_j^{(2)}. \quad (2)$$

Энтропия сложной системы определяется выражением

$$S = -k \sum_i \sum_j W_{ij} \ln W_{ij}.$$

Учитывая (2), получаем:

$$\begin{aligned}
S &= -k \sum_i \sum_j W_i^{(1)} W_j^{(2)} \ln W_i^{(1)} W_j^{(2)} = \\
&= -k \sum_i W_i^{(1)} \ln W_i^{(1)} \sum_j W_j^{(2)} - k \sum_j W_j^{(2)} \ln W_j^{(2)} \sum_i W_i^{(1)} = \\
&= -k \sum_i W_i^{(1)} \ln W_i^{(1)} - k \sum_j W_j^{(2)} \ln W_j^{(2)} = S_1 + S_2.
\end{aligned}$$

При выводе использованы нормировочные соотношения

$$\sum_i W_i^{(1)} = 1; \quad \sum_j W_j^{(2)} = 1.$$

Необходимо найти экстремум функции

$$S = -k \sum_i W_i \ln W_i$$

при дополнительном условии:

$$\sum_i W_i = 1. \quad (3)$$

Для отыскания экстремума найдем приращение энтропии и приравняем его нулю:

$$\delta S = \sum_j \frac{\partial S}{\partial W_j} \delta W_j = 0$$

или

$$\sum_j (\ln W_j + 1) \delta W_j = 0. \quad (4)$$

Из (3) следует, что

$$\sum_j \delta W_j = 0.$$

Умножая последнее равенство на произвольный множитель α и складывая с равенством (4), имеем:

$$\sum_j (\ln W_j + \alpha) \delta W_j = 0.$$

Это соотношение будет выполняться при произвольных δW_j только в том случае, если

$$\ln W_j = -\alpha,$$

что означает равную вероятность всех микросостояний, характерную для положения равновесия.

Найдем производную от энтропии по времени

$$\frac{dS}{dt} = -k \sum_i (\ln W_i + 1) \frac{dW_i}{dt} = -k \sum_i \frac{dW_i}{dt} \ln W_i.$$

Вероятности W_i определяются формулой

$$W_i = \frac{n_i}{N},$$

где n_i — число систем, членов ансамбля, в i -м квантовом состоянии. Согласно формуле (4) задачи 9.2

$$\frac{dW_i}{dt} = \sum_j p_{ij} (W_j - W_i).$$

Тогда

$$\frac{dS}{dt} = k \sum_i \sum_j p_{ij} (W_i - W_j) \ln W_i. \quad (4)$$

Заменяя индекс суммирования i на j , а j на i , получаем:

$$\frac{dS}{dt} = k \sum_i \sum_j p_{ji} (W_j - W_i) \ln W_j. \quad (5)$$

В силу принципа детального равновесия $p_{ji} = p_{ij}$. Складывая выражения (4) и (5), приходим к формуле

$$2 \frac{dS}{dt} = k \sum_i \sum_j p_{ij} (W_i - W_j) \ln \frac{W_i}{W_j}.$$

Как легко видеть,

$$(W_i - W_j) \ln \frac{W_i}{W_j} \geq 0$$

при любых W_i и W_j . Поэтому

$$\frac{dS}{dt} \geq 0.$$

В заключение заметим, что из выражения (1) вытекает формула Больцмана при условии равенства вероятностей всех микросостояний. Пусть Ω — полное число микросостояний системы. Из (3) следует

$$\sum_i W_i = \Omega W_i = 1$$

и

$$W_i = \frac{1}{\Omega}.$$

Тогда

$$S = -k \sum_i W_i \ln W_i = -\Omega \frac{k}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega} = k \ln \Omega.$$