17.7. Третье начало термодинамики.

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \rightarrow \Delta S = S_2 - S_1 \; ; \quad S\,?$$

3е начало ТД

Теорема Нернста: При стремлении абсолютной температуры к нулю, энтропия стремится к постоянному значению.

$$\lim_{T \to 0} S = S_0 = const .$$

Можно положить $S_0 = 0$, тогда S будет абсолютной энтропией.

$$S = \int_0^T \frac{\delta Q}{T} .$$

$$\delta Q = C(T)\,dT \; ; \quad S = \int_0^T \frac{C(T)}{T}\,dT .$$

$$\Rightarrow \quad C(T) \xrightarrow[T\to 0]{} 0 .$$ быстрее, чем T.

Альтернативная формулировка. Невозможен конечный процесс, в котором тело можно охладить до $T = 0K$. (абс. нуля)

КПД ТМ с циклом Карно $\eta = \dfrac{T_1 - T_2}{T_1}$

Если $T_2 = 0$, то $\eta = \dfrac{T_1}{T_1} = 1$ (100%).

Такая ТМ есть вечный двигатель 3^го рода.

3е НТД $\Leftrightarrow$ Вечный двигатель 3го рода невозможен!

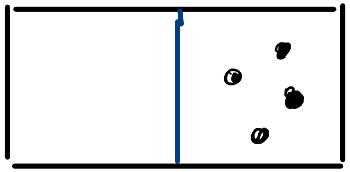
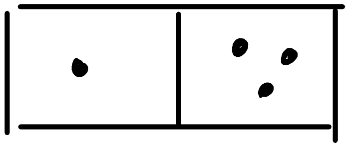
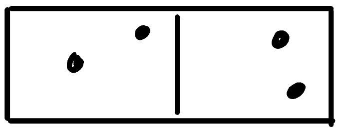
17.8. Термодинамическая вероятность.

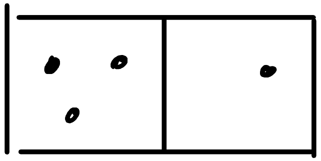
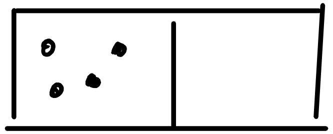
Макросостояние системы. – описывается макропараметрами p, V, T и т.д.

Микросостояние системы – описывается параметрами (координатами, импульсами, и т.д.) состояния отдельных молекул.

$\forall$ макросостояние может быть реализовано многими микросостояниями.

Число микросостояний, которым можно реализовать данное макросостояние называется термодинамическая вероятность или статистический вес состояния.

молекулы 1,2,3,4.	Способ реализации		Статистический вес	Вероятность
A B	A	B	W	P
	—	1,2,3,4	1	1/16
	1 2 3 4	2,3,4 1,3,4 1,2,4 1,2,3	4	1/4
	1,2 1,3 1,4 2,3 2,4 3,4	3,4 2,4 2,3 1,4 1,3 1,2	6 $C_4^2 = \frac{4!}{2!\,2!} = \frac{1\cdot 2\cdot 3\cdot \cancel{4}}{1\cdot \cancel{2}\cdot 1\cdot \cancel{2}} = 6$	$6/16 = \frac{3}{8}$

	Способ реализации		Статистический вес	Вероятность
	A	B	W	P
	1, 2, 3 2, 3, 4 3, 4, 1 4, 1, 2	4 1 2 3	4	$4/16 = 1/4$
	1, 2, 3, 4	–	1	$1/16$

Всего 16 микросостояний.

В нашем случае $W_k = C_N^k = \frac{N!}{k!(N-k)!}$

$N = 10$, то $P_{10} = \frac{1}{2^{10}} \sim 10^{-3}$ – вероятность того, что все 10 молекул в левой половине сосуда.

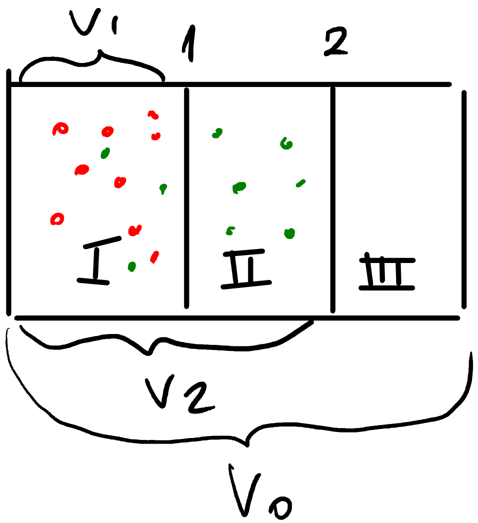
Для реального газа $N = 10^{23} \Rightarrow P = \frac{1}{2^{10^{23}}}$

Если газ находился в 1й половине и расширился на весь сосуд, то такое расширение является практически необратимым. (С исчезающе малой $P \sim 2^{-10^{23}}$ он может собраться в 1й половине)

$W = C_N^k$ принимает max значение при $k = \frac{N}{2}$.

т.е. газ почти равномерно занимает обе половины сосуда.

17.9. Статистический смысл энтропии.



Газ исходно – в области I.

Уберем перегородку 1 $\Rightarrow$ газ расширится (необратимо) от V_1 до V_2.

T газа – постоянна, т.к. $Q = 0$; $A = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$.

Найдем энтропию из обратимого процесса изотермического расширения, т.к. начальное и конечное состояние совпадает с рассм. процессом.

$T = const$; $\delta Q = \delta A \Rightarrow Q = A = \nu R T \ln \frac{V_2}{V_1}$

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T}\int_1^2 \delta Q = \frac{Q}{T} \Rightarrow \Delta S = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Вероятность того, что молекула находится в объеме V_1 — $\frac{V_1}{V_0}$

Вероятность для N молекул: $P_1 = \left(\frac{V_1}{V_0}\right)^N$

Аналогично для V_2: $P_2 = \left(\frac{V_2}{V_0}\right)^N$

$$\Rightarrow \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^N = \frac{P_2}{P_1} \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1}{N}}$$

$$\Rightarrow \Delta S = \nu R \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{1/N} = \frac{\nu R}{N} \ln \frac{P_2}{P_1}$$

N — количество молекул.

$$\frac{N}{N_A} = \nu$$

$$\Rightarrow \Delta S = \frac{R}{N_A} \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\boxed{\Rightarrow \Delta S = k \ln \frac{P_2}{P_1}}$$

Обычная вероятность: $P = \frac{W}{N_{микро}}$.

Т.к. число микросостояний для объема V_0 — постоянно, то

$$P_2/P_1 = W_2/W_1$$

$$S_2 - S_1 = \Delta S = k \ln W_2 - k \ln W_1$$

$S = k \ln W$	Формула Больцмана для энтропии.

● Выше приведен не строгий вывод формулы Больцмана, т.к. рассматривался ИГ и обратимые процессы.

Рассмотрим систему, состоящую из 2х подсистем с (S_1, W_1) и (S_2, W_2)

Тогда $W = W_1 \cdot W_2 \Rightarrow S = k \ln W = k \ln W_1 + k \ln W_2 = S_1 + S_2$

$\Rightarrow$ энтропия величина аддитивная.

Из 2НТД: $\Delta S \geq 0$ =>

Больцман: Все замкнутые системы стремятся переходить от состояний менее вероятных к состояниям более вероятным.

Т.е. хаос - мера беспорядка увеличивается в замкнутой системе.

Клаузиус. $\Delta S \geq 0$ => Т.е вселенная замкнута

=> $S_{вселенной} \to S_{max}$.

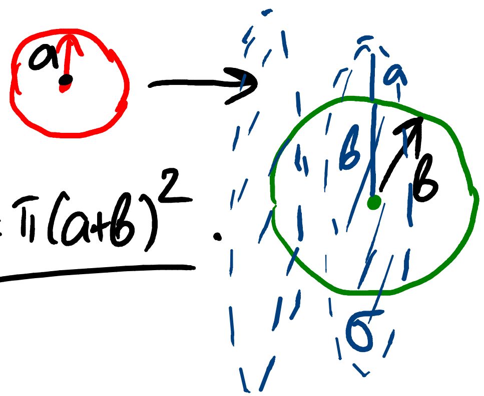
Если $S_{вс} = S_{max}$, то процессы невозможны. Тепловая смерть Вселенной.

Глава 18. Явления переноса в газах.

18.1. Поперечное сечение.

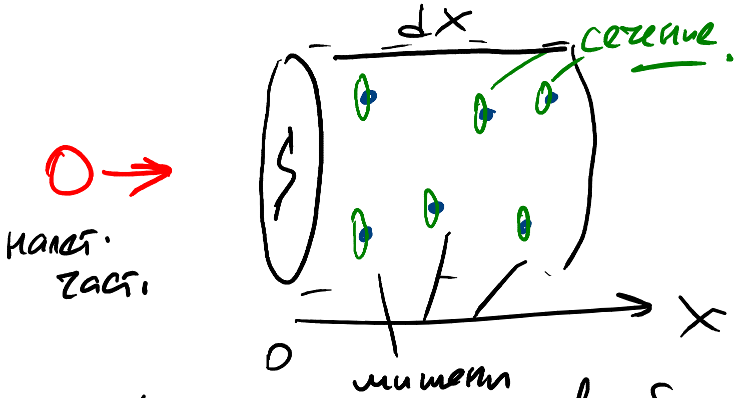
(Поперечное) сечение процесса взаимодействия $\overbrace{2^{х}}^{\sigma}$ частиц — это площадь в окрестности частицы-мишени, т.ч., если через нее (площадь) пройдет ц.м. налетающей частицы, то процесс взаимодействия произойдет.

Столкновение $2^{х}$ шаров



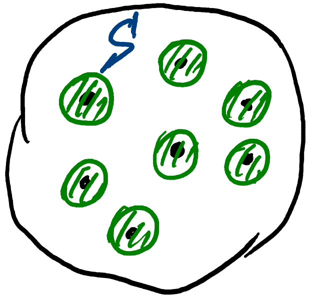
$$\sigma = \pi (a+b)^2 .$$

Пусть налетающая частица падает на площадь S объема, где с концентрацией n_0 распределены частицы-мишени.



количество молекул-мишеней в объеме dV

$$dN = n_0 dV.$$



Доля площади, пройдя которую, налетающая частица столкнется с $\forall$ из мишеней:

$$dS = \sigma \cdot dN$$

Если налетающая частица проходит путь dx, то $dV = S\,dx$

$$\Rightarrow dS = \sigma \cdot n_0 dV = \sigma \cdot n_0 S\,dx.$$

$$\Rightarrow dP = \frac{dS}{S} = \sigma n_0 dx$$

Вероятность того, что взаимодействие (столкновение) произойдет.